

文章编号:1671-6833(2016)03-0048-04

铜掺杂氧化锡的制备及其气敏性能研究

胡 骏¹, 葛美英¹, 尹桂林^{1,2}, 杨 帆², 何丹农^{1,2}

(1. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 利用 PVP 为表面活性剂, 将氯化亚锡和氯化铜溶解在草酸水溶液中, 通过简单温和的一步水热法, 制备了铜掺杂的氧化锡, 采用 XRD、SEM、TEM 等测试手段对材料的结构和形貌进行了表征, 并使用气敏测试设备 WS-30A 系统研究了氯化铜的掺杂比例在 0~20% 时对材料气敏性能的影响。结果表明, 适宜比例的铜掺杂二氧化锡气敏传感器对硫化氢气体具有很好的气敏响应性能, 掺杂比例为 10% 时可以显著改善气敏元件响应时间、恢复时间、选择性和稳定性, 且最佳响应温度大幅度降低, 最低在 180 ℃。最后, 讨论了铜掺杂对氧化锡气敏性能增强的机理。

关键词: 水热法; 铜掺杂 SnO_2 ; 硫化氢; 气敏性能

中图分类号: TB383.1

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.011

0 引言

随着纳米技术的日新月异, 与半导体气敏材料紧密相关的研究已经成为热门课题, 而随后的商品化驱使半导体气敏元件飞速发展^[1]。常用半导体材料如: SnO_2 、 ZnO_2 、 WO_3 、 In_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnSnO_3 等陆续在气敏传感器上开发使用^[2]。其中, 宽禁带半导体材料 SnO_2 (3.6 eV) 以其独特的结构和性能在气敏传感器领域得到了广泛的应用, 且世界上第一个 SnO_2 半导体气敏传感器可以追溯到 40 多年前。但是, SnO_2 基气体传感器容易表现出热稳定性差和选择性差等缺点, 所以提高 SnO_2 基气体传感器的灵敏度和选择性是满足气体传感器日益智能化的一项重要课题^[3]。实际应用中, 气敏增强的方法可以总结为: 增加半导体气敏材料的表面积和表面缺陷, 使周围环境对其气敏性能产生更强烈的影响。随后研究人员发现, 贵金属作增敏剂能显著增加半导体气敏材料的表面缺陷, 并提高其气敏性能指标, 所以添加合适的添加剂已成为改善气敏性能的有效途径之一。目前, 已有大量文献研究报道了以 SnO_2 为基材的掺杂实验, 例如: 掺入不同的阳离子掺杂剂 Au、Pd、In、Ag 等^[4]。阳离子掺杂剂如贵金属阳离子, 作为催化活性中心能降低被测气体化学吸附的活化能, 有效提高元件的灵敏度和缩短响应时间, 且掺杂剂

不同可导致吸附不同的试样, 从而具有选择性^[5]。但贵金属不仅昂贵而且严重污染环境, 掺杂剂的中毒也会使元件的长期可靠性受到损害, 因此开发其他掺杂剂也是未来发展方向之一。本实验选用廉价的铜盐作为掺杂物, 经过一步水热反应, 获得铜离子掺杂的 SnO_2 纳米颗粒, 后续的气敏测试结果显示, 铜离子掺杂的 SnO_2 气敏传感器对硫化氢表现出优良的响应度和选择性。

1 试验方案

1.1 试验原材料

二水合氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 二水合草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 氯化铜 (CuCl_2) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 去离子水, 无水乙醇, 所有试剂均购自国药且为分析纯。

1.2 材料的制备

铜掺杂氧化锡的具体制备过程: ①各称取适量聚乙烯吡咯烷酮 ($k=30$) 和二水合草酸, 加入 100 mL 烧杯, 用量筒量取 60 mL 去离子水加入烧杯作为溶剂, 将烧杯放在磁力搅拌器上磁力搅拌 30 min 左右至反应物完全溶解; ②再分别称取掺杂比例 0%、10% 和 20% 的氯化铜和二水合氯化亚锡, 溶于澄清溶液中, 磁力搅拌器上磁力搅拌至再次完全溶解; ③将反应溶液倒入 100 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中, 放入电加热恒温水热箱中, 设定水热反应温度为 150 ℃, 水热恒温反应时间

收稿日期: 2015-10-20; 修订日期: 2016-01-20

基金项目: 科技部国际合作项目 (KY201302007)

通信作者: 何丹农 (1956—), 男, 上海人, 上海交通大学教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料研究, E-mail: hdn_nercn@163.com.

24 h;④反应完成之后的水热釜在恒温水热箱中自然冷却,用去离子水和无水乙醇分别离心、洗涤、分离产物数次,洗净的产物最后用恒温鼓风干燥机在 60 ℃ 干燥产物直至乙醇完全挥发。

1.3 材料的表征

采用场发射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800, 加速电压 25 kV, 配备 EDS)对样品的表面形貌、粒径及团聚程度进行观察;透射电镜(TEM, HR-TEM, JEM-2100F, 加速电压 100 kV)对样品的微观结构进行表征,并进行选区电子衍射(SAED)分析;样品晶体用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2600PC, $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 管电压 40 kV, 管电流 250 mA, 扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$)进行表征,样品光学性质用紫外吸收光谱(UV-vis, Shimadzu UV-2550)进行分析。

1.4 旁热式气敏元件的制备及气敏测试

选用表面敷有叉状金电极,两端有铂丝电极引出的氧化铝陶瓷管(内径 1.6 mm, 外径 2 mm, 长约 8 mm)为载体,如图 1(a)所示。将实验收集到的产物倒入玛瑙研钵,加少量无水乙醇研磨至均匀的糊状,用细毛笔将糊状样品涂敷在陶瓷管外表面。涂覆好的陶瓷管气敏按照旁热式气敏传感器的常规工艺,焊接在六角塑料底座上,并将镍铬加热丝插入陶瓷管,焊接在底座上,如图 1(b)。最后将底座安置在老化台(图 1(c))上保持老化电压为 4.5 V (300 ℃),老化时间为一周。老化完成之后进行气敏性能的测试,气敏性能测试通过静态配气法在气敏测试系统(WS-30A, 郑州炜盛科技)上完成,如图 1(d)。

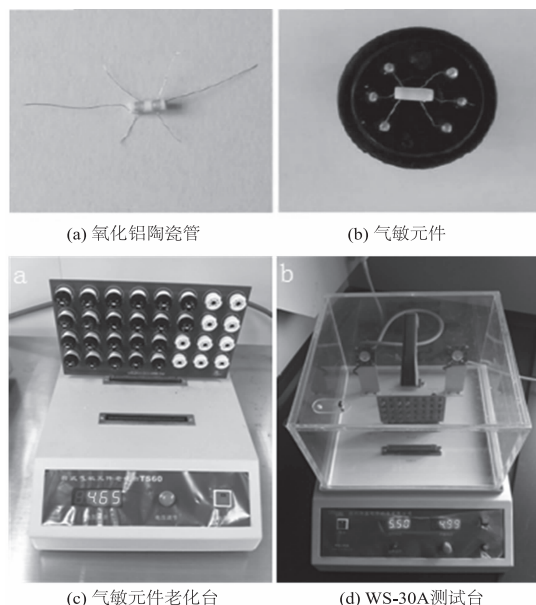


图1 气敏元件的制备及测试仪器
Fig.1 The preparation of gas sensor and gas-testing instrument

定义气敏元件的灵敏度 S 为:

$$S = R_g / R_a. \quad (1)$$

式中: R_g 、 R_a 分别为元件在测试气体中及在空气中的电阻^[6]。

定义气敏元件响应-恢复时间为元件电阻值达到或恢复到之前电压的 90%。气敏测试在 120 ~ 300 ℃ 下进行,环境中的相对湿度为 50%。

2 分析与讨论

2.1 XRD 测试结果

图 2 为系列铜掺杂氧化锡样品的 XRD 检测结果。从图 2 可以看出,纯 SnO_2 与氧化铜掺杂 SnO_2 均为四方金红石结构,与标准卡片 JCPDS41-1445 吻合。当氯化铜掺杂比例(质量分数,下同)为 0、10%、20% 时,没有发现其他属于铜杂质的峰位。此外,由于 Sn^{4+} 离子半径为 0.071 nm, Cu^{2+} 离子半径为 0.073 nm,二者离子半径尺寸比较接近。所以,在水热反应中, Cu^{2+} 取代了晶格中 Sn^{4+} 的部分位置,而不足以改变氧化锡的晶格结构^[7],而这种离子嵌入的形式,能够使得晶体中缺陷增多,且反应活性中心增多^[8]。

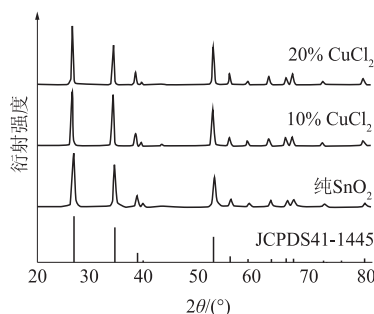


图2 系列氯化铜掺杂氧化锡的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the Cu-doped SnO_2 nanoparticles

2.2 紫外吸收峰分析

使用双光束紫外分光光度计对纯 SnO_2 纳米晶颗粒与铜掺杂 SnO_2 纳米晶颗粒的紫外吸收光谱进行了测试。如图 3 所示,氯化铜掺杂比例(质量分数,下同)为 0%、10%、20% 的 SnO_2 对应吸收峰分别是 312、338、350 nm。对于纳米晶体系,每个光吸收带的峰位由蓝移和红移因素共同作用决定,蓝移因素大于红移因素时会导致光吸收带蓝移,反之出现红移现象^[7]。从图 3 所示的峰位可以看到,氯化铜掺杂比例在 20% 的时候,吸收峰偏移最多,从 312 nm 偏移到了 350 nm。这样的检测结果从侧面证明了随着铜掺杂浓度的升高, Cu^{2+} 取代了晶格中 Sn^{4+} 的位置越多,导致晶体结构受到的影响越大。

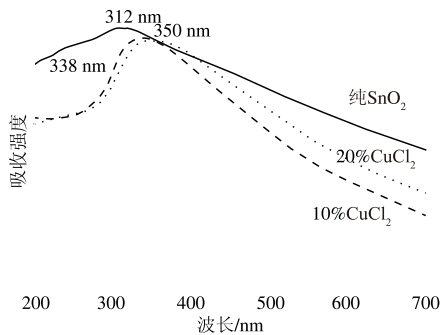


图 3 常温下不同比例铜掺杂紫外吸收谱

Fig.3 The room temperature UV spectra of the as-synthesized Cu-doped SnO₂ nanoparticles

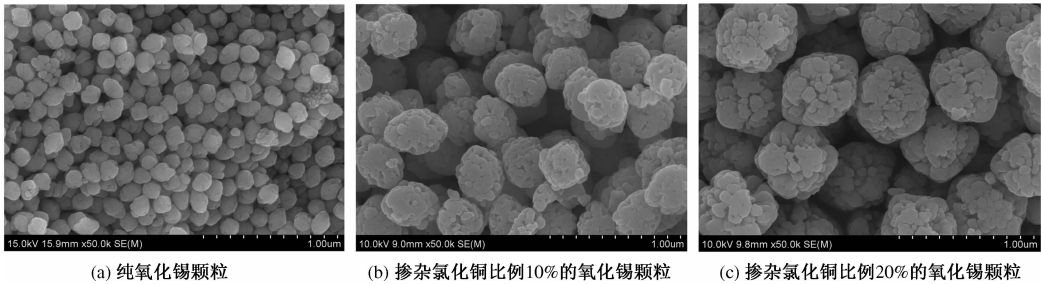


图 4 系列铜掺杂氧化锡颗粒 SEM 图像

Fig.4 SEM patterns of the Cu-doped SnO₂ nanoparticles

2.4 气敏性能分析

改变陶瓷管的加热电压即可调节气敏元件工作温度. 图 5 为不同铜掺杂比例氧化锡制备的气敏元件在不同工作温度下对体积分数为 10×10^{-6} 的硫化氢气体的灵敏度曲线. 从图 5 看出, 气敏元件的灵敏度随温度升高逐渐增加; 随后, 气敏元件的灵敏度随工作温度的上升反而下降, 灵敏度最大的工作温度值即最佳工作温度. 掺杂氯化铜比例 0%、10% 和 20% 对应的最佳响应温度分别是 240、180、210 $^{\circ}\text{C}$, 对应的灵敏度分别是 120.67、318.50、304.44. 综合比较元件的响应温度和灵敏度, 当掺杂氯化铜比例为 10% 时, 所制备的铜掺杂的氧化锡半导体气敏材料的气敏响应特性最佳.

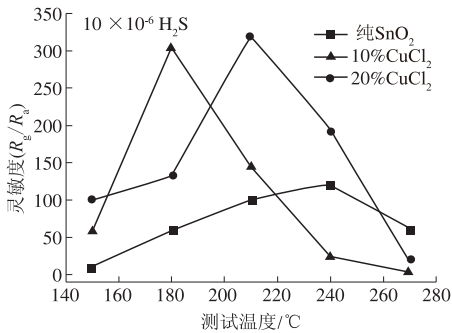


图 5 系列铜掺杂氧化锡气敏元件的灵敏度-工作温度曲线 (10×10^{-6})

Fig.5 Curves of gas response versus and operating temperatures of the Cu-doped SnO₂ nanoparticles

2.3 形貌分析

图 4 为前驱物产物的 SEM 图. 从 SEM 图可以看出, 不同铜掺杂比例的颗粒都是椭圆形, 且铜掺杂浓度增加, 颗粒尺寸变大, 平均粒径从 200 nm 增加到 600 nm. 但随着铜掺杂比例的增加, 氧化锡纳米颗粒的表面可以观察到明显的褶皱状形貌, 这是由于铜掺杂引入增加晶格缺陷, 进而影响纳米颗粒的形貌. 这样的褶皱状表面一定程度上增加纳米颗粒的表面积, 并且铜离子掺杂的越多, 表面缺陷的增多能够为气敏反应提供更多的反应活性位点^[9].

图 6 为铜掺杂比例 10% 的氧化锡在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下对体积分数为 10×10^{-6} 的丙酮、甲醛、甲醇、乙醇和硫化氢的响应灵敏度. 由图 6 可以看出, 气敏元件对硫化氢气体的灵敏度达 300; 其次是对乙醇气体的灵敏度为 30.3; 对其他几种气体几乎没有响应, 说明铜掺杂的氧化锡半导体气敏元件对硫化氢气体具有良好的选择性和响应性.

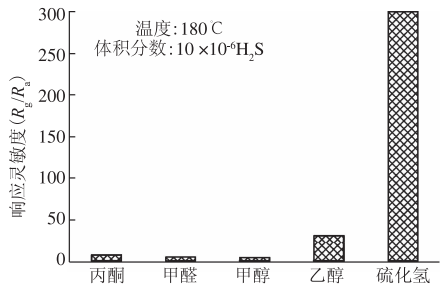


图 6 掺杂氯化铜比例 10% 的氧化锡气敏元件对不同气体的灵敏度

Fig.6 Responses of the 10% Cu-doped SnO₂ gas sensor to various gases

图 7 为掺杂氯化铜比例为 10% 的氧化锡在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下对不同体积分数硫化氢气体的动态响应-恢复曲线. 由图 7 可以看出, 气敏元件的响应度随着气体体积分数的增加而增加, 对体积分数为 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 15×10^{-6} 的硫化氢气体的灵敏度分别为 17.82、53.14、100.35、180.28、304.4、410.6. 对各个体

分数的气体的响应时间均在 20 s 之内,恢复时间不超过 50 s. 由此可见,本实验制备的掺杂氯化铜比例 10% 的氧化锡对硫化氢气体具有良好的响应恢复特性.

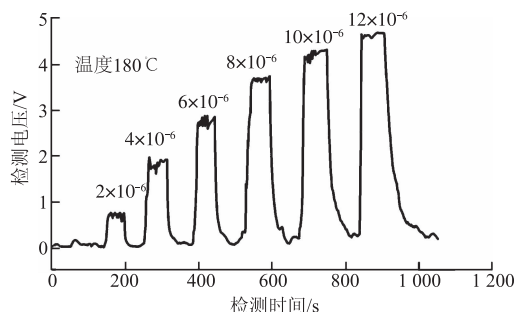


图7 掺杂氯化铜比例 10 % 的氧化锡气敏元件对不同浓度硫化氢气体的响应-恢复曲线

Fig. 7 Response and recovery curve of the 10 % Cu-doped SnO_2 gas sensor to H_2S

3 结论

铜掺杂能够有效改善纯氧化锡作为气敏元件时气敏响应不高、选择性差和工作温度偏高的缺点. 本实验通过研究不同铜掺杂比例对氧化锡气敏性能的增强作用,大大降低工作温度并增大了灵敏度. 通过气敏测试结果显示,掺杂氯化铜比例为 10% 的氧化锡气敏元件对硫化氢具有非常好的选择性和响应性,其工作温度可降低到 180 °C,对应响应灵敏度为 304.4. 由此可见,铜掺杂的氧化锡半导体气敏材料是制备高灵敏度和快速响应的硫化氢气敏器件的理想材料,具有较大的实际和商业使用价值.

参考文献:

- [1] 席彩红,高晓平,刘国汉. 二氧化锡气体传感器敏感机理的研究[J]. 曲阜师范大学学报,2008. 34(2): 66-68.
- [2] 万久晓. 多孔二氧化锡气体传感器的工艺及性能研究[D]. 武汉:华中科技大学光学与电子信息学院,2013.
- [3] 唐红岩. 表面改性对纳米 SnO_2 气敏性能影响[D]. 郑州:郑州大学材料工程学院,2011.
- [4] 伦宁,胡春霞,吴佑实. Cu 掺杂对氧化锡纳米晶结构、形貌及其光学性能的影响[J]. 山东大学学报(工学版),2003,33(6): 606-609.
- [5] XIAO Wenzhi, WANG Lingling, MENG Bo, et al. First-principles insight into the surface magnetism of Cu-doped SnO_2 (110) thin film[J]. Rsc advances, 2014, 4(75): 39860-39865.
- [6] 刘洁,王志敏,余晓静,等. 单晶多孔 ZnO 纳米片的制备、表征及气敏性能研究[J]. 无机化学学报,2012,28(11): 2329-2334.
- [7] 胡春霞,吴佑实,马学军. 掺杂效应对氧化锡纳米晶微结构、形貌及其光学性能的影响[J]. 曲阜师范大学学报,2004,30(3): 70-74.
- [8] ZHANG T S, KONG L B, SONG X C, et al. Densification behaviour and sintering mechanisms of Cu-or Co-doped SnO_2 : A comparative study[J]. Acta materialia,2014,62: 81-88.
- [9] ZHANG Kaicheng, LIU Yong, LI Yongfeng, et al. Origin of ferromagnetism in Cu-doped SnO_2 : A first-principles study[J]. Journal of applied physics,2013, 113(5): 053713-5.

Copper-doped Tin Oxide: Fabrication and Gas-sensing Properties

HU Jun¹, GE Meiyang¹, YIN Guilin^{1,2}, YANG Fan², HE Dannong^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Cu-doped SnO_2 was synthesized via a simple and facile oxalic acid water hydrothermal route by using polyvinylpyrrolidone as surfactant and stannous chloride as well as cupric chloride dissolved in this solution. The structure and morphology of the as-synthesized samples were characterized by XRD, SEM and TEM etc. And the influence of the doping ratio of copper (0 ~ 20%) to gas-sensing properties were analyzed systematically by using a computer-controlled measure system of WS-30A. The gas sensing results indicated that the appropriate proportion of Cu-doping can improve the gas-sensing properties, especially the 10%, in which the response time, recovery time, selectivity and durability of sensors towards to hydrogen sulfide gas improved significantly, and the optimum response temperature decreased dramatically to as low as 120 °C. Finally, the mechanism of the SnO_2 gas-sensing properties enhanced by Cu-doping was discussed.

Key words: hydrothermal method; copper-doped SnO_2 ; hydrogen sulfide; gas-sensing property