

文章编号:1000-5862(2020)02-0160-04

基于直、交流电方法的超细纳米二氧化钛的湿敏性能研究

周小岩,张永,韩立立,杨喜峰

(中国石油大学理学院,山东青岛 266580)

摘要:采用醇盐水解沉淀法制备超细纳米TiO₂,平均晶粒尺寸为20 nm.通过X-射线衍射(XRD)和冷场扫描电镜(SEM)对样品的物相结构和形貌进行了表征,利用半导体测试仪 Keithley 2400 和精密数字电桥 TH2828 测试了样品在不同湿度环境下的直流伏安特性、交流电容和交流阻抗,分析其湿敏性能并讨论了湿敏机理.

关键词:超细纳米二氧化钛;直、交流电方法;湿敏性能

中图分类号:TB 34;O 469 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.02.08

0 引言

湿度传感器不仅与人们的日常生活息息相关^[1],还被广泛应用于石油化工、农业生产、食品的加工存储、环境和气象检测等各个领域.半导体电阻型湿度传感器是其中应用较广泛的一类,具有体积小、质量轻、耐高温、稳定性好等特点.二氧化钛(TiO₂)是一种重要的宽禁带半导体材料,由于其优异的物理、化学、光学和电学性质,被广泛应用于气体传感器、光催化、太阳能电池和紫外探测器等领域^[2-5].在利用纳米TiO₂材料进行气体探测时,人们发现空气中的水蒸气往往会干扰传感器的响应,因此关于TiO₂纳米材料的湿敏性能的研究引起了人们的广泛关注^[6-9].

纳米TiO₂具有良好的亲水性,存在的表面缺陷能够吸附空气中的水分子.此外,表面缺陷还能提供表面羟基,增强吸附水分子的离解,改善纳米TiO₂传感器的湿敏性能^[10-11].超细纳米TiO₂具有较大的比表面积,同时其3维结构有利于表面缺陷和异质结构的形成,并使载流子能在晶粒体和晶界间转移.

本文采用醇盐水解沉淀法制备超细纳米TiO₂,

利用丝网印刷技术在金镍叉指电极上构成TiO₂薄膜.通过X-射线衍射(XRD)和冷场扫描电镜(SEM)对样品的物相结构和形貌进行了表征.通过半导体测试仪 Keithley 2400 分析元件在不同湿度环境下的直流电压-电流(*I-V*)特性.通过精密数字电桥 TH2828 测试元件在不同湿度环境下的交流电容和交流阻抗,分析其导电类型和等效电路.

1 材料制备与实验方法

1.1 制备与表征

首先将钛酸丁酯逐滴滴入无水乙醇中,混合搅拌30 min,配制成钛酸丁酯质量分数为10%的乙醇溶液.然后将其逐滴滴入正在磁力搅拌的去离子水中,使钛酸丁酯和水的摩尔比为1:10.将直接形成的沉淀真空抽滤后,用大量无水乙醇洗涤2次,且每次洗涤后均进行真空抽滤,将抽滤沉淀物置于50℃真空干燥箱内烘干,最后置于450℃马弗炉中退火2 h备用.

物相结构分析采用X-射线衍射仪(Bruker D8 Advance)、表面形貌采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)测定.

收稿日期:2019-08-12

基金项目:国家自然科学基金(51777215),大学生创新创业训练计划(20181534)和中国石油大学(华东)教改课题(SZ201824,SZ201825)资助项目.

作者简介:周小岩(1977-),女,山东莱州人,副教授,博士,主要从事纳米材料的光电性能研究和物理实验教学. E-mail: zhouxiaoyan@upc.edu.cn

1.2 湿敏性能测试与分析

将制备好的超细纳米 TiO_2 取适量放入玛瑙研钵中,滴入少量去离子水混合均匀,研磨调制成浆料.通过 300 目的丝网在金镍叉指电极上刷上浆料,形成 TiO_2 湿敏膜,在空气中自然晾干.在元件上施加 5 V 的直流电压,老化 24 h,待测.湿度源采用饱和盐溶液,密闭在玻璃容器中的 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaCl 饱和溶液产生相对湿度为 33%、43%、59%、75%、85% 和 95% 的湿度环境.采用半导体测试仪 Keithley 2400 测试其直流电学性能,测试电压范围为 $-5 \sim 5$ V;采用精密数字电桥 TH2828 测试其交流电学性能,测试频率范围为 $100 \sim 10^6$ Hz.

2 实验结果与讨论

2.1 样品的微结构表征

通过醇盐水解沉淀法制备的纳米 TiO_2 的 X-射线衍射 (XRD) 图谱如图 1 所示.从图 1 可以看出:制备的 TiO_2 为锐钛矿和金红石的混晶相.衍射峰的峰位位于 25.26° 、 37.91° 、 48.05° 、 55.03° 、 62.72° 和 70.29° ,分别对应于 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(211)、(204) 和 (220) 晶面,与标准卡片 (JCPDS No. 21-1272) 的锐钛矿结构的 TiO_2 相对应.衍射峰的峰位位于 27.45° 、 41.20° 、 54.35° 和 68.96° ,分别对应于 TiO_2 的 (110)、(111)、(211) 和 (301) 晶面,与标准卡片 (JCPDS No. 76-0319) 的金红石结构的 TiO_2 相对应.锐钛矿相在整个物相结构中所占比例为 83%,金红石相在整个物相结构中所占比例为 17%.

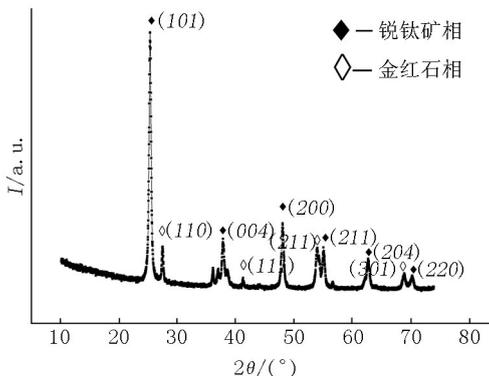


图1 超细 TiO_2 的 XRD 图谱

图 2 为超细 TiO_2 试样的冷场扫描电镜照片,从图 2 可看出:颗粒结晶情况良好,边界清晰,颗粒直径在 20 nm 左右,颗粒之间有粘连融和,结构疏松.

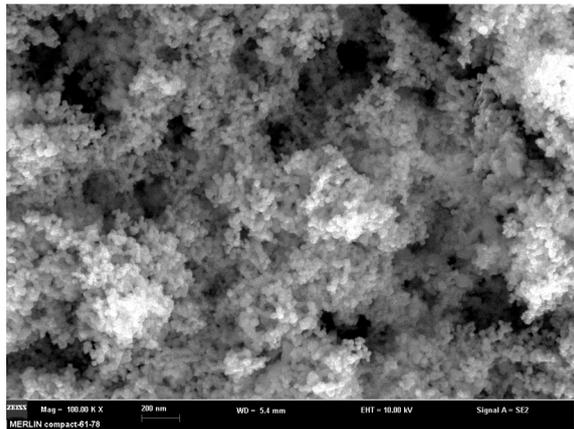


图2 超细 TiO_2 的扫描电镜照片

2.2 样品的湿敏性能

图 3 是超细 TiO_2 在不同湿度环境下的伏安特性曲线.从图 3 可看出:随着湿度的增大,试样电流逐渐增大即电阻减小.当偏置电压为 4 V 时,试样在 33%、43%、59%、75%、85% 和 95% 的湿度环境中的直流电阻分别为 1.728×10^7 、 8.891×10^6 、 2.345×10^6 、 2.801×10^5 、 4.707×10^5 、 $3.054 \times 10^5 \Omega$.相对湿度 33% 的湿度,在 95% 的湿度环境下电阻能减小 56.6 倍.

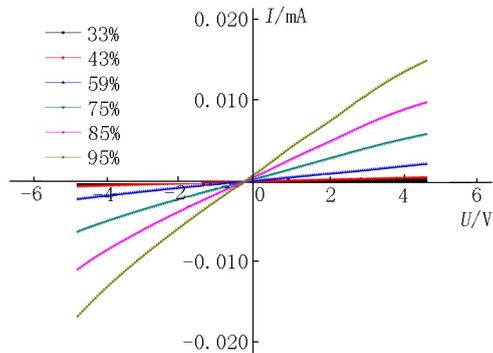


图3 超细 TiO_2 在不同湿度环境下的伏安特性曲线

图 4 为超细 TiO_2 在不同湿度环境下的交流电容曲线.从图 4 可看出:在低频段,随着湿度的增大,样品的交流电容增大;在高频段,电容变化较小,基本不受环境湿度的影响而趋于一致.当频率为 100 Hz 时,在 33% 的湿度环境下电容值为 1.89×10^{-10} F,在 95% 的湿度环境下电容值为 3.78×10^{-10} F,电容大约增大 2 倍.材料的电容 (C) 与载流子浓度 (n)、势垒高度 (V_b) 成正比^[12].在一定湿度环境中,超细 TiO_2 吸附一定水分子,水分子向 TiO_2 表面提供电子,使 TiO_2 载流子浓度增大. TiO_2 颗粒表面的空间耗尽层吸附水分子后会变窄,纳米颗粒与纳米颗粒之间的势垒降低.因此,超细 TiO_2 的交流电容在低频段会随湿度的增大而增大.在高频条件下,随着频率的不断增大,吸附的水分子极化速度远小于电场方向的变化速度,水分子很难被极化.因此,在高频段,超细 TiO_2 的交流电容基本不随湿度变化而发生变化.

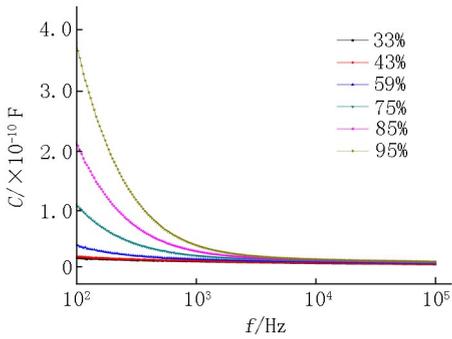
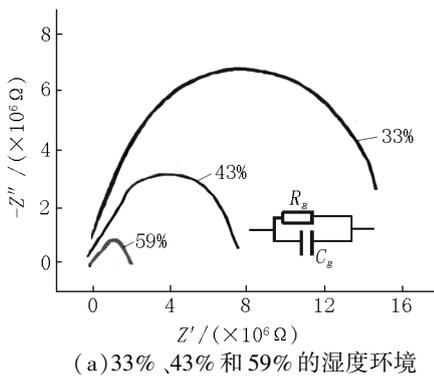
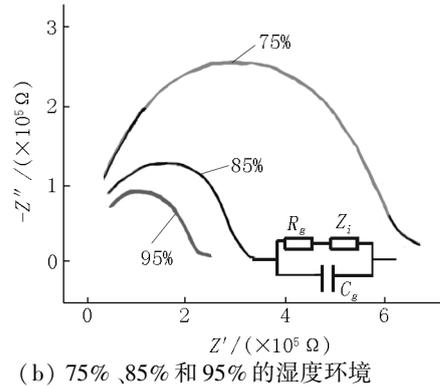


图4 超细 TiO_2 在不同湿度环境下的交流电容



(a) 33%、43% 和 59% 的湿度环境



(b) 75%、85% 和 95% 的湿度环境

图5 超细 TiO_2 在不同湿度环境下的交流阻抗图谱和等效电路

2.3 湿敏机理

超细 TiO_2 晶粒尺寸小、晶粒之间接触疏松、气孔率高,这有利于水分子的吸附.在图5的等效电路中, R_g 代表超细材料中晶粒界面间的电阻, C_g 代表超细材料中晶粒界面间的非德拜电容, Z_i 代表由吸附在材料表面与电极界面间的水分子所引起的扩散元件阻抗.在低湿环境(11% ~ 59%)下,其等效电路为电阻和电容的并联.超细 TiO_2 吸附少量水分子,水分子的吸附降低了材料表面的活化能,促使材料内部发生大量电子跃迁,样品的电阻降低.在高湿环境(75% ~ 95%)下,其等效电路为电阻和电极接触电阻先串联再和电容并联.随着吸附水分子的增多,在超细 TiO_2 晶粒表面上逐渐形成连续水膜.此时器件传导除了超细 TiO_2 材料内的自由电子以及材料本身束缚电荷的极化外,同时还存在材料与电极的界面效应,主要是离子参与导电^[13-15].水分子在电场作用下发生电离,生成大量的 H^+ 和 H_3O^+ , H^+ 和 H_3O^+ 在水膜中迅速扩散,使器件的导电性进一步增强,即电阻进一步下降.

3 结论

本文采用醇盐水解沉淀法制备了超细 TiO_2 ,分析了试样的显微结构和直、交流湿敏特性.研究结果

图5是超细 TiO_2 在不同湿度环境下的交流阻抗谱.从图5可以看出:随着湿度的增大,半圆弧的半径逐渐减小,这说明样品阻抗逐渐降低.随着湿度的增加,阻抗图由半圆逐渐变成一段圆弧.湿度继续增加,一段圆弧的低频端尾部出现直线.当频率为100 Hz时,33%的复阻抗值为 $1.5 \times 10^7 \Omega$,95%的复阻抗值为 $2.4 \times 10^5 \Omega$,阻抗降低2个数量级.

表明:超细颗粒结构的纳米 TiO_2 有利于水分子的吸附,表现出良好的湿敏特性.超细 TiO_2 的直流电阻和交流阻抗对湿度的变化最敏感,感湿特性较好,在33% ~ 95%相对湿度范围内变化2个数量级.最后对其湿敏机理进行了研究,阻抗图谱表明在低湿环境下主要为电子电导,在高湿环境下电导形式由电子电导向离子电导转变.

4 参考文献

- [1] 宋瑞佳,唐顺,伍国柱,等.基于氧化铝陶瓷的无线无源湿度传感器的制备和测试[J].科学技术与工程,2016,16(35):231-233,243.
- [2] Li Zhenyu,Zhang Hongnan,Zheng Wei, et al. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO_2 electrospun nanofibers [J]. Journal of the American Chemical Society,2008,130(15):5036-5037.
- [3] Wang Youqing, Shen Changyu, Lou Weiming, et al. Fiber optic humidity sensor based on the graphene oxide/PVA composite film [J]. Optics Communications, 2016, 372: 229-234.
- [4] Wang Xiang, Li Jinhong, Liu Yali, et al. Emulsion-templated fully three-dimensional interconnected porous titania ceramics with excellent humidity sensing properties [J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2016,237:894-898.

- [5] 张宁,许玉娥,郁可,等. 超长 ZnO 瓶刷状纳米结构湿敏和场发射性能研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(3):238-240.
- [6] An Ning, Ma Yuwei, Liu Juming, et al. Enhanced visible-light photocatalytic oxidation capability of carbon-doped TiO₂ via coupling with fly ash [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(12):1890-1900.
- [7] Li Qinghao. Epitaxial rutile TiO₂ film based on MgF₂ substrate for ultraviolet detector [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 683:439-443.
- [8] Liu Yiyi, Chen Kaibo, Chen Hong, et al. One-step hydrothermal fabrication of three dimensional anatase hierarchical hyacinth-like TiO₂ arrays for dye-sensitized solar cells [J]. Thin Solid Films, 2019, 683(1):42-48.
- [9] 漆奇. 低维纳米金属氧化物半导体敏感特性的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [10] Gong Miaomiao, Li Yushan, Guo Yanan, et al. 2D TiO₂ nanosheets for ultrasensitive humidity sensing application benefited by abundant surface oxygen vacancy defects [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262:350-358.
- [11] Schaub R, Thostrup P, Lopez N, et al. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110) [J]. Physical Review Letters, 2001, 87:367-376.
- [12] Seitz M, Hampton F, Richmond W, et al. Advances in ceramics [M]. Malden: American Ceramic Society Inc, Ohio, 1983.
- [13] 胡素梅, 陈海. Zn 掺杂对 SnO₂ 棒状晶湿敏陶瓷湿敏特性影响研究 [J]. 仪表技术与传感器, 2016, 10:10-12.
- [14] 李金涛, 吴玉会, 刘卓, 等. 水热合成 1 维 α-MoO₃ 纳米棒及其湿敏性能研究 [J]. 材料导报, 2017, 31(3):34-37.
- [15] 宫淼淼, 陆彬. TiO₂ 纳米线的制备及其湿敏性能研究 [J]. 中国陶瓷, 2018, 54(8):33-38.

The Humidity Sensing Properties of Ultrafine Nano-TiO₂ Based on DC and AC Methods

ZHOU Xiaoyan, ZHANG Yong, HAN Lili, YANG Xifeng

(College of Science, China University of Petroleum, Qingdao Shandong 266580, China)

Abstract: Ultrafine nano-sized titanium dioxide is prepared by alcoholic hydrolysis precipitation method with an average grain size of 20 nm. The phase structure and morphology of the samples are characterized by X-ray diffraction (XRD) and cold field scanning electron microscopy (SEM). DC voltage-ampere characteristics, AC capacitance and AC impedance of the samples under different humidity conditions are tested by semiconductor tester Keithley 2400 and precision digital bridge TH2828. The humidity properties are analyzed and the humidity-sensing mechanism is discussed.

Key words: ultrafine nano-TiO₂; direct current (DC) and alternating current (AC) methods; humidity properties

(责任编辑:冉小晓)