

Ni 掺杂 SnO₂ 的光谱特性及气敏性能研究

肖井坤, 宋成文, 张肖妮, 初璇, 吴帅华, 成慕荣, 宋明艳, 于迎涛

(大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 采用溶剂热法将 Ni 掺杂到纳米 SnO₂ 中, 分别利用 TEM、EDAX、XRD、Raman 和 XPS 表征了 Ni 掺杂后 SnO₂ 的微观形貌、结构和元素组成特征, 分析了 Ni 掺杂对增强 SnO₂ 气敏性能的作用机理。实验结果表明, Ni 的掺杂可抑制 SnO₂ 晶粒增长, 减小 SnO₂ 晶粒尺寸, 进而提升传感器的气敏性能。少量的 Ni 掺杂能够使 Ni²⁺ 进入 SnO₂ 晶格中取代 Sn⁴⁺ 产生氧空位, 促进 SnO₂ 气敏性能的提高; 而当 Ni 掺杂量达到 30% 时, 会导致部分 Ni 以其他的形式存在于 SnO₂ 晶体表面上, 降低 SnO₂ 气敏性能。

关键词: 镍掺杂; 二氧化锡; 气体传感器; 乙醇

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2509-04

随着石油化学工业的迅速发展, 由于危险化学品意外泄漏而引起的爆炸事件频繁发生, 已成为近年来发生频率最高的公共安全事故之一。为了最大限度地避免灾难性事故的发生, 提升企业对易燃易爆危险化学品的有效监测和准确检测能力是至关重要的。气体传感器是将气体浓度信息转化成对应电信号的检测系统, 可以选择性地检测和准确测定处于爆炸极限的范围内的易燃易爆危险化学品, 对灾难性事故起到预测预警的作用^[1]。

提高传感器的灵敏度、选择性以及响应能力一直是优化设计现有半导体气体传感器的 3 个最重要参数^[2,3]。众所周知, 气敏检测的机理是基于测试气体分子与吸附在半导体气体传感器表面上的氧物种(O₂⁻、O⁻ 和 O²⁻) 之间的反应。氧物种的吸附量与气敏材料的形貌、结构、晶粒尺寸等密切相关。SnO₂ 作为一个重要的宽能隙(3.67 eV) n-型半导体材料, 由于具有优越的气敏特性, 已被广泛应用于 H₂、C₂H₅OH、CO、CH₄ 等易燃易爆气体的检测^[4]。然而, 由于 SnO₂ 对很多化学品都会产生一定的响应信号, 这就会对实际预测预警产生一定程度的干扰, 影响正确的判断与决策。因此, 采用适当的方法修饰现有 SnO₂ 的气敏性能以实现其对某一特定化学品保持高灵敏度和选择性是非常必要的。目前, 一个重要的研究方向就是向 SnO₂ 中掺杂纳米碳材料如碳纳米管、石墨烯等, 金属氧化物如 ZnO、TiO₂、CuO、Fe₂O₃ 等, 贵金属 Au、Pt、Ag、Pd 等或过渡金属如 Co、Cr、Fe、Ni 等来提高传感器的气敏性能^[5]。其中, Ni 由于离子半径与 Sn 接近, 易于渗透到 SnO₂ 晶格中, 且具有掺杂方法简单、成本低廉等优势, 是提高现有

SnO₂ 半导体传感器气敏性能的有效掺杂剂^[6]。本实验采用溶剂热法将 Ni 掺杂到 SnO₂ 中, 利用 TEM、EDAX、XRD、Raman、XPS 详细考察了掺杂前后 SnO₂ 的形貌、光谱特性及气敏性能。

1 实验

将 0.57 g 锡酸钠 (Na₂SnO₃·4H₂O)、1.46 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 分别和 0, 0.29, 0.58, 0.87 g 硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O) 加入到盛有 45 mL 乙醇与水混合溶剂(乙醇:水=1:3.5)的锥形瓶中, 磁力搅拌 5 min 后, 放入 100 mL 的水热釜中在 180 °C 时反应 24 h。待水热釜完全冷却后, 除去釜中上层清液, 釜底产物用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次后, 经离心、干燥后便得到纯 SnO₂ 和 3 种 Ni 掺杂浓度为 12.5%, 22.2% 和 30.0% (质量分数, 下同) 的 SnO₂ (分别标记为 S-N125、S-N222 和 S-N300)。萘

采用 WS-30 型气敏测试仪测试样品对乙醇的气敏性能; 采用 Philips XL30 FEG 型扫描电镜和 FEI/Philips Techal 12 BioTWIN 高分辨透射电镜对样品的微观形貌进行观测; 采用 Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱分析样品的表面元素成分及价态; 采用日本理学 D/Max - 2400 型 X 射线衍射仪和 Horiba JY Xplora 型拉曼光谱仪进行样品物相分析和结构表征。对于四方晶系, 晶格参数根据公式 (1) 和 (2) 计算得出^[7]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

收稿日期: 2014-10-28

基金项目: 辽宁省教育厅科研计划项目 (L2013203); 中央高校基本科研业务费项目 (3132013085)

作者简介: 肖井坤, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026, 电话: 0411-84724342

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

其中, d_{hkl} 为层片间距, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射角, h, k, l 为晶面指数, a, c 为晶格参数。

晶粒尺寸根据公式 (3) 得到^[8]:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

其中, D 为晶粒尺寸, β 为衍射峰的半峰宽。

2 结果与讨论

2.1 Ni 掺杂 SnO₂ 的形貌特征

图 1a 为 Ni 掺杂浓度为 22.2% 时 SnO₂ (S-N222) 的 TEM 照片, SnO₂ 颗粒呈椭球形, 粒子大小较均一。图 1b 给出了 SnO₂ 颗粒粒径分布图, 颗粒尺寸主要集中在 4.20~7.20 nm, 平均粒径为 5.65 nm。图 1c 为 EDAX 能谱, Sn 和 O 仍然是 Ni 掺杂后 SnO₂ 的主要成分, Ni 元素峰的出现证明了 Ni 成功掺杂在 SnO₂ 中。

2.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 给出掺杂前后 SnO₂ 的 XRD 图谱, 可以看出, 各衍射峰位置与 SnO₂ 标准图谱一致(JCPDS NO. 41-1445)^[9]。掺杂 Ni 后, SnO₂ 的 XRD 图谱中没有出现如 NiO 等可能的杂质相, 表明 Ni 的掺杂只是 Ni²⁺ 取代了 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺, 并没有影响 SnO₂ 的晶体结构, 所制备的样品仍为四方晶系金红石型结构的 SnO₂。表 1 给出了掺杂前后 SnO₂ 的晶格参数, 掺杂 Ni 后, 晶格常数 a 和 c 的值稍有减小, 进而引起晶格体积也变小, 这是掺杂后 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺ 被 Ni²⁺ 取代, 而 Ni²⁺ 的有效离子半径 (0.069 nm) 要稍小于 Sn⁴⁺ (0.071 nm) 的造成的^[8]。对比掺杂前后衍射峰形状, 还可发现

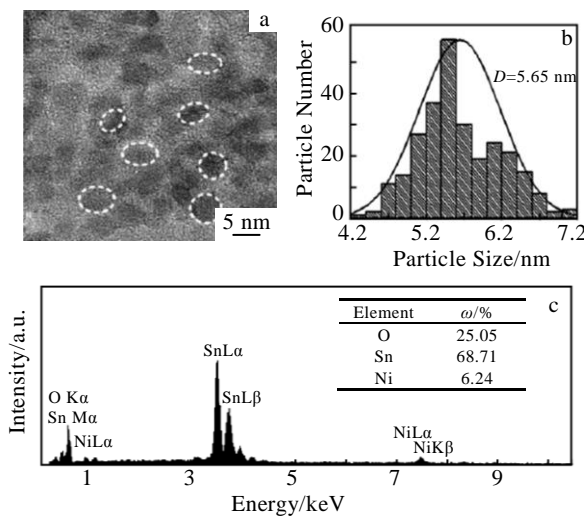


图 1 Ni 掺杂 SnO₂ 的 TEM 照片粒度大小分布图及 EDAX 能谱
Fig.1 TEM image (a), particle size distribution (b), and EDAX spectrum (c) of Ni-doped SnO₂

纯 SnO₂ 的 XRD 衍射峰形状相对尖锐, 峰强也较强, 而掺杂 Ni 后, SnO₂ 的衍射峰变宽, 峰强稍有减弱, 这是由于掺杂 Ni 后, 晶体颗粒尺寸减小 (表 1), 而这种晶体尺寸减小将有利于提高传感器的气敏性能^[10]。

2.3 拉曼(Raman)光谱分析

拉曼光谱是表征和探测纳米材料晶格缺陷非常有效的分析手段。通常, 金红石结构的纳米 SnO₂ 晶体 (点群 D_{4h}¹⁴ 和空间群 P_{42/mnm}) 有 11 个光学振动模式 (式 4), 其中 A_{1g}、B_{1g}、B_{2g} 和 E_g 振动模式是具有拉曼活性, 而 A_{2u}、B_{1u} 和 E_u 振动模式则是具有红外活性的^[11]。

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 1A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u \quad (4)$$

如图 3 所示, 在 476 cm⁻¹ 附近的拉曼峰为 E_g 峰, 这个峰与 SnO₂ 晶体中 O 原子在 O 平面上的振动有关; 629 和 774 cm⁻¹ 附近的拉曼峰分别为 A_{1g} 和 B_{2g} 峰, 这 2 个峰来自于 Sn-O 键的伸缩振动。除了上述的 3 个峰外, 拉曼光谱上还检测到了位于 573 和 358 cm⁻¹ 的 2 个峰 N₁ 和 N₂, 这 2 个峰的出现主要是源自于纳米粒子的尺寸效应^[12]。其中 N₁ 峰和 A_{1g} 峰的强度比 (I_N/I_A) 可用来关联纳米粒子尺度的变化趋势, 随着 Ni 掺杂比例的增大, I_N/I_A 越大, 表明所制备的粒子尺度越小, 这与 XRD 分析得出的结论是一致的。

2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

XPS 是分析样品表面元素组成及其化学状态的有

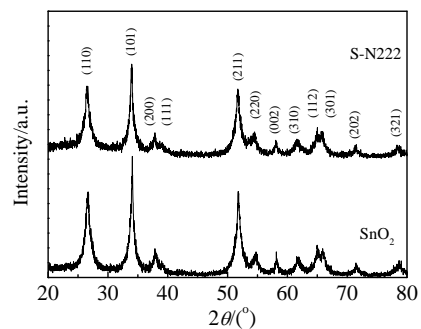


图 2 Ni 掺杂前后 SnO₂ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of SnO₂ and Ni-doped SnO₂

表 1 Ni 掺杂前后 SnO₂ 的晶格参数和晶粒尺寸

Samples	Lattice constant/nm		Lattice volume/ × 10 ⁻³ nm ³	Crystallite size/nm
	<i>a</i>	<i>c</i>		
SnO ₂	0.474	0.319	71.67	8.06
S-N222	0.473	0.318	71.15	5.80

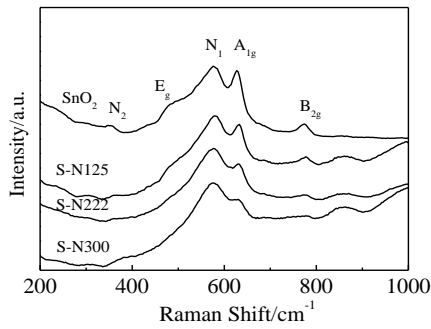


图 3 掺杂 Ni 前后纳米 SnO₂ 的 Raman 图谱

Fig.3 Raman spectra of SnO₂ and Ni-doped SnO₂

效表征方法。图 4a 为 Ni 掺杂 SnO₂ 的 XPS 宽光谱图, 谱图中确认了 Ni、Sn 和 O 元素的存在; 图 4b 中 Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2} 的结合能分别为 487 和 495 eV, 表明 Sn 的化合价态为正四价; 图 4c 中 O 1s 的结合能为 530 eV 进一步确定了 Sn-O-Sn 的存在, 证实了样品是由 SnO₂ 构成^[13]; 图 4d 中结合能为 855 和 872 eV 的 Ni 2P_{3/2} 和 Ni 2P_{1/2} 以及伴随产生的结合能为 862 和 880 eV 的卫星峰表明了 Ni 的化合价态为正二价^[14]。Ni 2P_{3/2} 和 Ni 2P_{1/2} 的能

级差为 17 eV, 要小于 NiO (18.4 eV), 再次证明了制备过程中没有生成可检测到 NiO 等杂质相, 而是 Ni²⁺ 离子渗透到 SnO₂ 基体中成功取代 SnO₂ 晶格中 Sn⁴⁺^[15]。

2.5 气敏性能研究

图 5 为纯 SnO₂ 和 3 种不同 Ni 掺杂比例下的 SnO₂ 对乙醇的灵敏度曲线。对于纯 SnO₂ 样品, 随着乙醇浓度的增加, 灵敏度增长缓慢, 乙醇浓度增大到 300 μL/L 时, 其灵敏度仅为 9.1; 当 Ni 掺杂进去后, SnO₂ 的灵敏度显著提高, 尤其是掺杂浓度为 22.2% 的样品, 灵敏度提高至 36.8, 是未掺杂前的 4 倍。但是继续增大 Ni 的掺杂比例, SnO₂ 的灵敏度反而降低。这主要是由于 SnO₂ 表面活性位点的状态在其发挥传感性能方面起到非常关键的作用。在 Ni 掺杂比例较低的情况下, 由于 Ni²⁺ 的离子半径与 Sn⁴⁺ 的离子半径非常接近, 使得 Ni²⁺ 能够进入 SnO₂ 晶格中成功取代 Sn⁴⁺, 并产生氧空位。氧气分子便更易于吸附到这些有缺陷的站点, 促进 SnO₂ 表面电子耗尽层的形成, 增强其对乙醇检测的灵敏度^[8]。当浓度达到 30% 时, 由于 Ni 的掺杂量过多, 导致部分 Ni 以其他的形式如 NiO 存在于 SnO₂ 晶体表面上, 而这种 n-型半导体和 p-型半导体的结合在遇到还原性气体乙醇时由于两种半导体材料的相互抵消作用而降低乙醇检测的灵敏度^[16,17]。

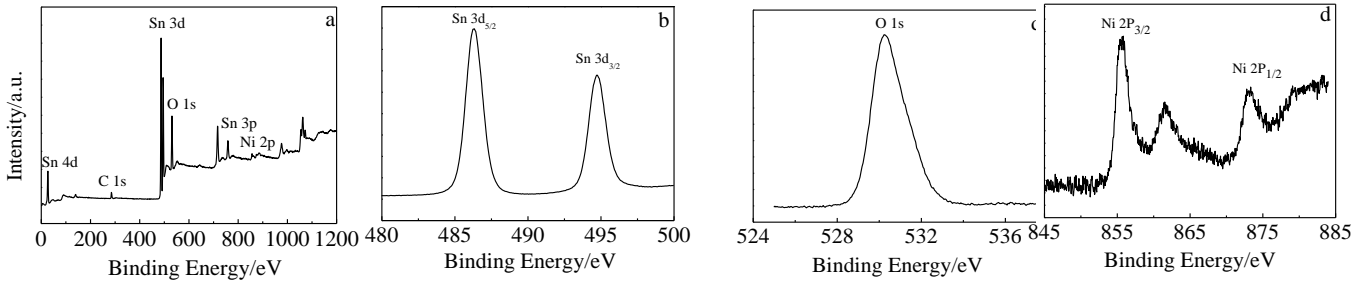


图 4 Ni 掺杂 SnO₂ 的 XPS 图谱

图 4 XPS spectra of the Ni-doped SnO₂: (a) wide spectrum, (b) Sn 3d spectrum, (c) O 1s spectrum, and (d) Ni 2p spectrum

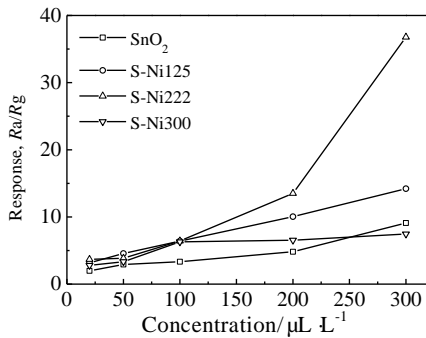


图 5 Ni 掺杂前后 SnO₂ 对不同浓度乙醇的灵敏度曲线

Fig.5 Ethanol concentration dependent response of SnO₂ and Ni-doped SnO₂

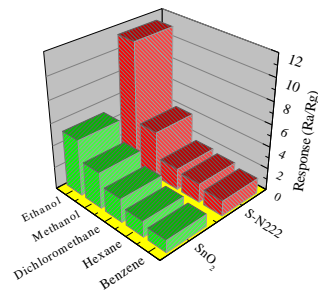


图 6 Ni 掺杂前后 SnO₂ 对浓度为 100 μL L⁻¹ 下不同化学品的灵敏度

Fig.6 Response of SnO₂ and Ni-doped SnO₂ to various chemicals at 100 μL L⁻¹

图 6 给出了掺杂前后 SnO_2 对 $100 \mu\text{L L}^{-1}$ 的乙醇、甲醇、二氯甲烷、正己烷、苯的检测灵敏度, 用来衡量掺杂前后 SnO_2 对不同化学品选择检测能力的变化。对于纯 SnO_2 样品, 乙醇的检测灵敏度为 5.06, 甲醇次之 (为 3.28), 而对二氯甲烷、正己烷、苯, 其检测灵敏度是非常低的 (分别为 2.14、1.44 和 1.12)。掺杂 Ni 后, 乙醇的灵敏度提升了 2 倍多, 达到 11.31, 明显高于甲醇灵敏度的提升程度, 而二氯甲烷、正己烷、苯的灵敏度则基本没有变化, 表明了掺杂 Ni 能有效增强 SnO_2 对乙醇的选择检测能力, 更有效地实现痕量气体的准确检测。

3 结 论

1) 为了提高纳米 SnO_2 的气敏性能, 采用溶剂热法将 Ni 成功掺杂到纳米 SnO_2 中制备出平均粒径为 5.65 nm 的椭球形 SnO_2 。

2) Ni 的掺杂可抑制 SnO_2 晶粒增长, 减小 SnO_2 晶粒尺寸; 气敏性能研究表明, 少量的 Ni 掺杂后, 由于 Ni^{2+} 进入 SnO_2 晶格中取代 Sn^{4+} 产生氧空位, 能够显著提高 SnO_2 的气敏性能, 而当 Ni 掺杂量达到 30% 时, 会导致部分 Ni 以其他的形式如 NiO 存在于 SnO_2 晶体表面上, 反而降低 SnO_2 的气敏性能。

参考文献 References

- [1] Jain K, Pant R P, Lakshmikummar S T. *Sens Actuators B*[J], 2006, 113: 823
- [2] Cai Wentao(蔡文涛), Tang Zilong(唐子龙), Xu Yuxing(徐宇兴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2051
- [3] Jiang Dongli(蒋东丽), Chu Xiangfeng(储向峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1848
- [4] Gardeshzadeh A R, Raissi B, Marzbanrad E et al. *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2009, 20: 127
- [5] Eranna G, Joshi B C, Runthala D P et al. *Crit Rev Solid State Mater Sci*[J], 2004, 29: 111
- [6] Lavanya N, Radhakrishnan S, Sekar C F et al. *Biosens Bioelectron*[J], 2012, 36: 41
- [7] Khan R, Kim T. *J Hazard Mater*[J], 2009, 163: 1179
- [8] Huang S, Matsubara K, Cheng J et al. *Appl Phys Lett*[J], 2013, 103: 141 108
- [9] Chen Y, Yu L, Feng D et al. *Sens Actuators B*[J], 2012, 166-167: 61
- [10] Yogamalar R, Mahendran V, Srinivasan R et al. *Chem Asian J* [J], 2010, 5: 2379
- [11] Diéguez A, Romano-Rodríguez A, Vilà A et al. *J Appl Phys*[J], 2001, 90: 1550
- [12] Zuo J, Xu C, Liu X et al. *J Appl Phys*[J], 1994, 75: 1835
- [13] Khyzhun O, Sygellou L, Ladas S. *J Phys Chem B*[J], 2005, 109: 2302
- [14] Zhang J, Yun Q, Wang Q. *Mod Appl Sci*[J], 2010, 11: 124
- [15] Srinivas K, Rao S M, Reddy P V. *Nanoscale*[J], 2011, 3: 642
- [16] Kim H, Choi K, Kim K et al. *Chem Commun*[J], 2010, 46: 5061
- [17] Ivanovskaya M, Bogdanov P. *Sens Actuators B*[J], 1998, 53: 44

Spectroscopic Analysis and Gas Sensing Performance of Ni-doped SnO_2

Xiao Jingkun, Song Chengwen, Zhang Xiaoni, Chu Xuan, Wu Shuaihua, Cheng Murong, Song Mingyan, Yu Yingtao
(School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Ni-doped SnO_2 powders were prepared by the solvothermal method. The morphology, structure and elemental composition of Ni-doped SnO_2 were characterized by TEM, EDAX, XRD, Raman and XPS. Gas sensing properties of Ni-doped SnO_2 were also investigated by sensitivity measurements. The results show that Ni doping inhibits the grain growth of SnO_2 and decreases the grain size, thus enhancing the gas sensitivity of SnO_2 . Oxygen vacancies formed by the substitution of Ni^{2+} for Sn^{4+} in the SnO_2 matrix improves the gas sensing performance at low level of Ni doping. However, when Ni concentration reaches 30 wt%, the addition of Ni to SnO_2 decreases gas sensitivity, which is attributed to the counteraction of the n- and p-type sensors.

Key words: Ni doping; SnO_2 ; gas sensor; ethanol

Corresponding author: Song Chengwen, Ph. D., Professor, School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, Tel: 0086-411-84724342, E-mail: chengwensong@dlmu.edu.cn