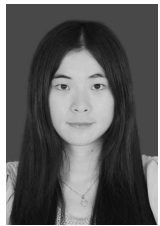


文章编号:1673-9981(2020)01-0068-07

# TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列气敏性能研究进展\*

陈文, 周鹏, 郭鲤, 肖永通, 刘标

广东省工业分析检测中心, 广东 广州 510650



**摘要:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列作为一种新型的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料, 具有独特的管状阵列相貌结构和庞大的比表面积, 是一种优异的金属氧化物半导体气敏材料. 主要介绍了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列气敏性能的研究进展, 包括金属氧化物半导体气敏材料敏感机理、TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对非氢气体敏感性能和 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列氢敏性能.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 纳米管阵列; 气敏性能

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

进入二十一世纪, 随着全球经济的飞速发展, 人类对能源的需求越来越大, 环境的污染也日益严重. 氢能作为一种清洁能源, 具有高效率、低污染的特点, 被认为是未来最重要的能源之一. 虽然氢能有着广阔的应用前景, 但氢气在生产、储存、运输、使用过程中存在的安全问题始终限制着氢能的利用. 因此, 氢气传感器及氢敏材料的研究工作具有非常重要的现实意义.

传统金属氧化物半导体气体敏感材料, 在较高温度下(200~500 °C)才显示出对氢气的敏感性. 这一缺点导致诸多问题, 如较高的工作温度带来了安全隐患, 需要有较大功率的加热元件用于加热金属氧化物半导体气敏材料, 以增加传感器设计复杂性以及传感器能耗<sup>[1-2]</sup>. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列与传统金属氧化物半导体气体敏感材料相比, 具有优良选择性、灵敏性高、稳定性好、响应时间短的优点, 这使得 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列气体敏感材料在国内外受到了广泛的关注和深入的研究.

## 1 TiO<sub>2</sub> 简介及气体敏感机理

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 简介

在自然界中, TiO<sub>2</sub> 存在三种晶体结构, 即立方晶系的金红石(Rutile)、锐钛矿(Anatase)和正交晶系的板钛矿(Brookite). 它们的晶体结构区别在于钛氧八面体的连接方式, 锐钛矿结构是由钛氧八面体以共边方式组成, 而金红石和板钛矿结构则是由钛氧八面体以共面方式组成. 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 中的每个钛氧八面体与周围 8 个八面体相连, 金红石相 TiO<sub>2</sub> 中每个钛氧八面体与周围 10 个八面体相连(如图 1 所示)<sup>[3]</sup>. 在 TiO<sub>2</sub> 的三种晶体结构中, 以金红石相最为稳定, 在高温下不发生转化和分解; 锐钛矿相和板钛矿相 TiO<sub>2</sub> 为亚稳态, 经加热可以转变为金红石相 TiO<sub>2</sub>.

### 1.2 金属氧化物半导体气敏材料敏感机理

从气体分子与敏感材料的相互作用出发, 金属氧化物半导体气敏材料敏感机理有如下模型:

收稿日期: 2019-06-03

\* 基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2019GDASYL-0302009); 广东省科学院院属骨干科研机构创新能力建设专项项目(2018GDASCX-0114)

作者简介: 陈文(1994-), 女, 广东乐昌人, 助理工程师, 金属材料性能测试与工艺研究.

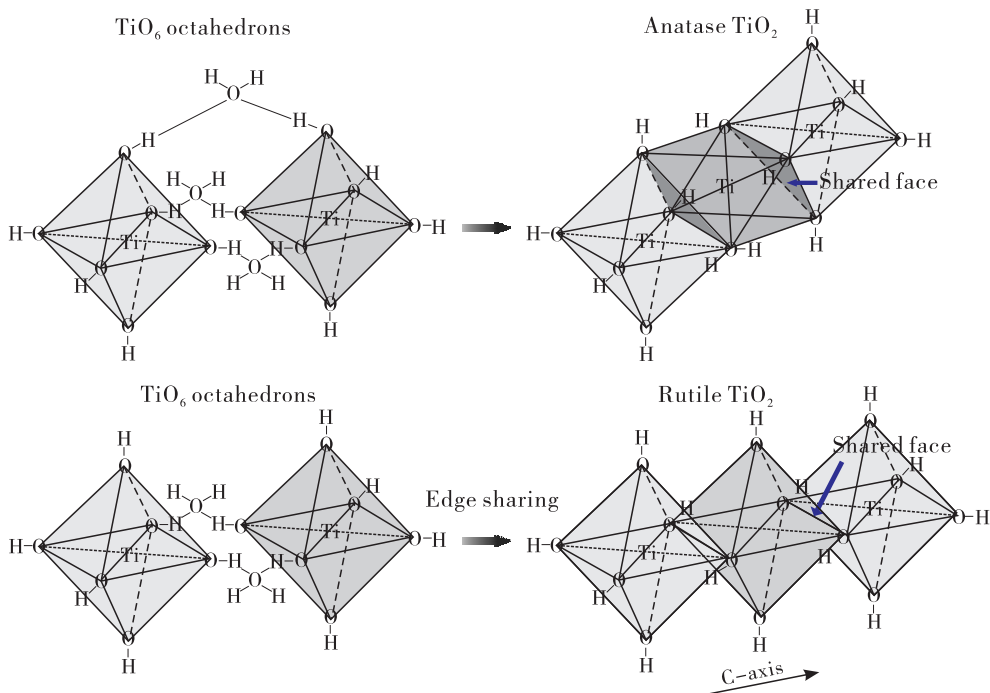


图 1 TiO<sub>2</sub> 晶体结构

Fig. 1 TiO<sub>2</sub> crystal structure

(1)表面电荷层模型,吸、脱附模型是指通过气体分子在气敏材料表面的物理或化学吸附脱附,引起材料表面载流子浓度变化,从而导致电阻变化,实现对气体的检测. 吴兴惠等人<sup>[4]</sup>报道了CdSnO<sub>3</sub>气敏陶瓷粉体的制备和气敏特性认为:CdSnO<sub>3</sub>为一种N型半导体,当其处于清洁空气中时,其晶粒表面的吸附氧夺取晶粒内部的电子形成O<sup>2-</sup>或O<sup>-</sup>,从而使其在空气中的电阻增大;当接触乙醇等还原性气体时,待测气体与活泼的O<sup>2-</sup>或O<sup>-</sup>反应,释放出电子,是载流子浓度升高,从而电阻减小.

(2)晶界势垒模型,如图 2 所示. 当 N 型半导体气敏材料处于空气中时会吸附周围的氧,吸附氧在半导体材料表面俘获大量的电子,在半导体表层留下正的施主电荷,而表面是带负电的吸附氧,从而形成空间电荷层. 导带中的电子从一个晶粒迁移至另一个晶粒时,必须克服由空间电荷层形成的晶粒间势垒,势垒高度随吸附氧(O<sub>ads</sub><sup>-</sup>)浓度的增加而增大,因此氧浓度越大,势垒越高,能越过势垒的电子越少,则电导率就越小. 当材料再吸附还原性气体时,还原性气体与吸附氧结合,释放出电子进入导带,使势垒下降,电导率升高,电阻值下降,P 型半导体电导率在氧化性气体和还原性气体中的变化规律与 N 型半导体正好相反.

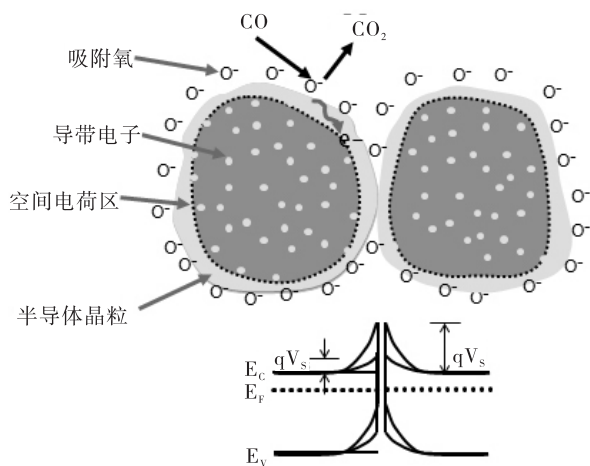


图 2 N 型半导体气敏材料晶界势垒模型

Fig. 2 Grain boundary barrier model of n-type semiconductor gas sensitive materials

## 2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对非氢气体敏感性能

纳米 TiO<sub>2</sub> 可以用于光伏发电、污水处理、光解水制氢、气体敏感等诸多领域中,迄今为止,研究人员制备并优化了多种结构的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料,如

TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒、纳米棒、纳米带、纳米管等。1962 年 T. Seiyama 等人<sup>[5]</sup>发现,当待测气体吸附在金属氧化物半导体表面后,半导体表面电阻会发生变化。TiO<sub>2</sub> 能带结构是填满的价带和全空的导带,可以作为一种金属氧化物半导体气敏材料。TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列作为一种新型的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料,具有独特的管状阵列相貌结构和纳米尺度上的高度一致性,提供了庞大的比表面积,具有优异的气敏性能。

过去的十年间,对于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的气敏性能科学家们做了大量的研究工作,当还原性气体

H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, 甲醇气体或氧化性气体 O<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面吸附或解吸时,都会引起纳米管阵列电阻值的改变。Shiwei Lin 等人<sup>[6]</sup>以 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列为气敏元件,研究对甲醛气体的敏感性能,并分别比较了非晶态、400 °C 及 500 °C 热处理后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列室温下对 0.001%~0.005% 浓度的甲醛气体的气敏性能,结果表明 400 °C 时处理样品的性能最好,响应时间在 3 min 左右(图 3),同时对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 和 NH<sub>3</sub> 也有一定的敏感性(图 4)。

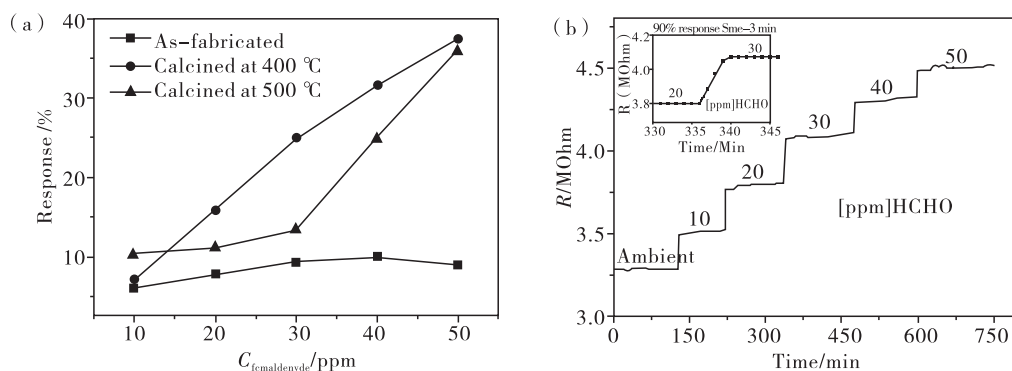


图 3 不同热处理条件 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不同浓度甲醛气体敏感性能比较

(a)灵敏度比较;(b)响应时间比较

Fig. 3 Comparison of sensitivity of TiO<sub>2</sub> nanotube array to formaldehyde gas with different concentrations under different heat treatment conditions

(a)sensitivity comparison;(b)response time comparison

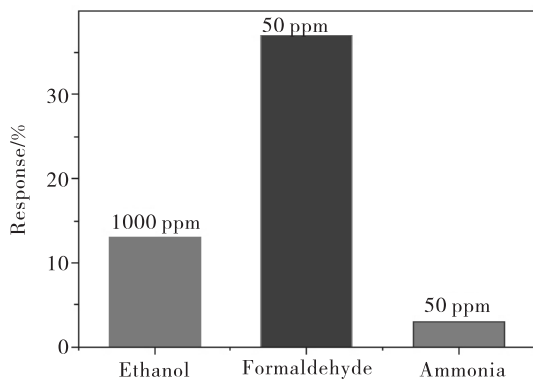


图 4 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不同气体灵敏度比较

Fig. 4 Sensitivity comparison of TiO<sub>2</sub> nanotube array to different gases

TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列是一种 N 型半导体,表面存在大量氧空位起施主的作用。非晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列同热处理后的晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列相比更加无序,因此存在更多的氧空位,可以提供更高的载流

子浓度和更多的活性位置,因而非晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有较好的氧敏性能。Lu Haofeng 等人<sup>[7]</sup>研究了非晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的氧敏性能,测试在不同温度、不同浓度下非晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对 O<sub>2</sub> 的敏感性能。在 100 °C 下,非晶态 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有优异的恢复性能、灵敏度高,且对 O<sub>2</sub> 的灵敏度随氧浓度增加呈线性变化,电阻变化最大可达 10<sup>2</sup> 数量级,远远高于 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 SrTi<sub>3</sub>O 薄膜等金属氧化物半导体传感器。

### 3 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列氢敏性能

2003 年,Varghese 等人<sup>[8]</sup>首次报道了用二氧化钛纳米管制作的气体传感器,该传感器具有灵敏度高的优点。表 1 为采用不同的阳极氧化电压制备了不同形貌的纳米管阵列。

表 1 阳极氧化电压与管形貌尺寸

Table 1 Anodized voltage and tube morphology and size

电压/V	Diameter/nm	Wall thick/nm	Lengths/nm
10	22	13	200
14	53	17	260
20	76	27	400

在 O<sub>2</sub> 气氛中 500 °C 热处理 6 h 后溅射沉积 Pt 电极,后在 290 °C 测试了不同管径 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的氢敏性能,如图 5 所示.从图 5 发现:内径 22 nm 的纳米管在 0.1% 浓度的氢气中灵敏度可达 10<sup>4</sup> 数量级,且灵敏度随管径的增加而减小;推测管壁厚度、管径以及管间接触点的数量对于灵敏度的影响起到决定性作用.

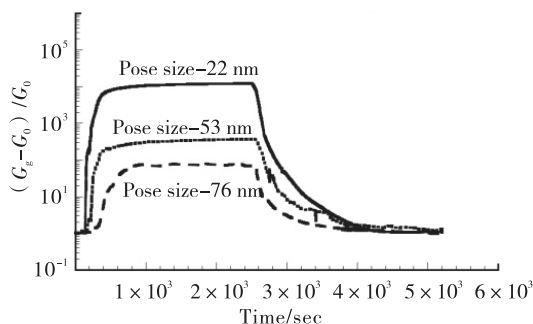


图 5 不同管径 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 0.1% H<sub>2</sub> 下的灵敏度  
Fig. 5 Sensitivity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with different tube diameters at 0.1% H<sub>2</sub>

在 290 °C 测试内径 22 nm 的纳米管在不同浓度 H<sub>2</sub> 中的气敏性能,发现在 0.01% H<sub>2</sub> 中电阻变化可达 3 个数量级(如图 6 所示),但所需响应时间较长.

Grimes 等人<sup>[9]</sup> 比较了管径 46 和 76 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 290 °C 下对 0.1% H<sub>2</sub> 的气敏性能(图 7).从图 7 可见,小管径 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对 H<sub>2</sub> 具有更高的灵敏度,为 10<sup>3</sup> 数量级.

研究温度对 H<sub>2</sub> 灵敏度的影响,如图 8 所示.从图 8 可见,随温度升高灵敏度逐渐增大,当温度为 380 °C 时,灵敏度达到饱和为 10<sup>3</sup>. 同时,随着温度升高,响应时间逐渐缩短(图 9).

Maggie 等人<sup>[10]</sup> 提出 O<sub>2</sub> 在纳米管的两面都会发生吸附,形成一个电子耗尽层.空间载流子层的宽度  $L = LD \sqrt{\left(\frac{2eV}{kT}\right)}$ , 其中  $L_D$  是德拜长度,  $eV$  代表势垒高度,  $kT$  代表热力学能量. 如果半管壁厚度  $t/2$

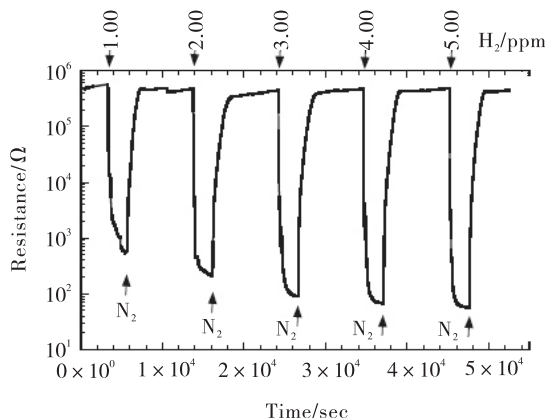


图 6 290 °C 下管径 22 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不同浓度 H<sub>2</sub> 响应曲线

Fig. 6 Response curves of TiO<sub>2</sub> nanotube array with tube diameter of 22 nm at 290 °C to H<sub>2</sub> with different concentrations

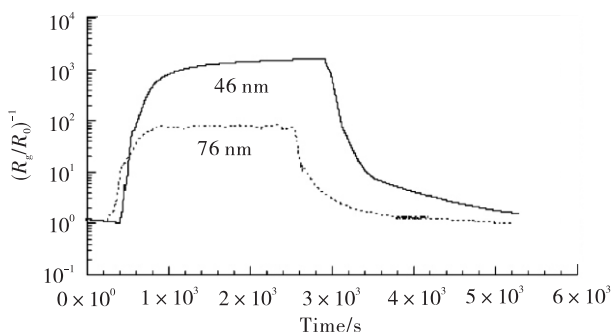


图 7 290 °C 下管径 46 nm 和 76 nm 样品对 1000 ppm H<sub>2</sub> 灵敏度对比

Fig. 7 Sensitivity comparison of tube diameter 46 nm and 76 nm samples to 1000 ppm H<sub>2</sub> at 290 °C

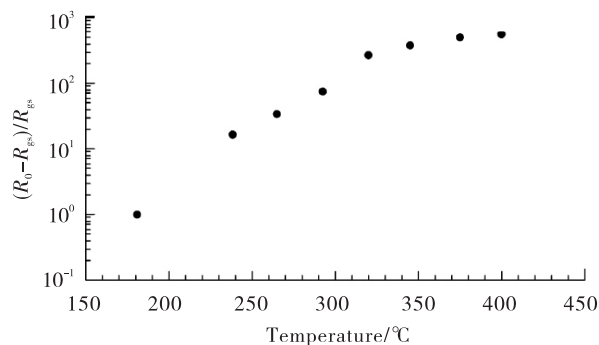


图 8 灵敏度随温度变化

Fig. 8 Sensitivity varies with temperature

远远大于耗尽层厚度,如图 10(a)所示,那么 H<sub>2</sub> 的吸附将不会引起电阻的明显变化,相应的灵敏度也

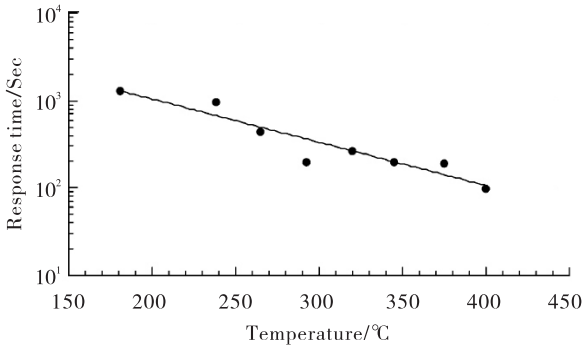


图9 响应时间随温度的变化

Fig. 9 Response time varies with temperature

不会很大. 若  $t/2$  与耗尽层厚度相当甚至更小时, 则氢气的吸附会引起电阻的巨大变化, 如图 10(b) 和 (c) 所示. 同时, 如图 10(d) 所示, 纳米管的表面产生空间电荷层, 管间接触点相对于纳米管的其他部位

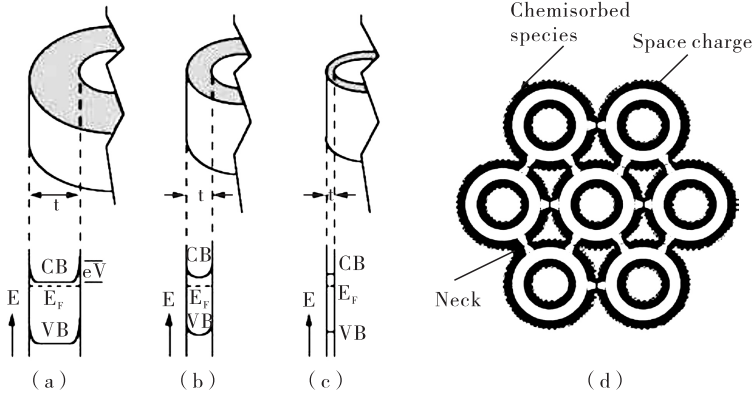


图10 管壁厚度对能带弯曲的影响

Fig. 10 Effect of tube wall thickness on band bending

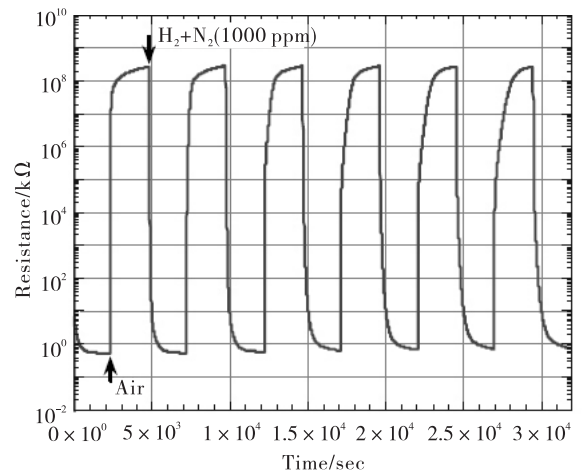
表2 不同管长及负载 Pd 对氢敏影响

Table 2 Effect of different tube length and load Pd on hydrogen sensitivity

10 V (30 nm 管径)		
管长/nm	无 Pd 掺杂	Pd 掺杂
350	7.2	7.3
730	8.0	8.7
990	8.7	8.3
1400	8.0	8.3
2000	—	—

就成为了电子导通的低阻通道, 因而管-管连接点也对氢敏作用很大. 综上所述, 小管径、薄管壁、管间接触点多的纳米管具有更高的灵敏度.

Paulose 等人<sup>[11]</sup> 通过改变制备工艺获得了管径 30 nm、不同管长的纳米管阵列, 在表面溅射直径 500  $\mu\text{m}$ 、厚 100 nm、间距 1 mm 的圆盘电极后在 0.1% 浓度  $\text{H}_2$  中测试室温下的氢敏性能(表 2), 表明掺 Pd 和不掺 Pd 的样品在室温下均有很好的氢敏性能, 反映出敏感材料结构的依赖性. 氢敏性能测试结果表明, 管长 1  $\mu\text{m}$  左右、管径 30 nm、管壁厚度 13 nm 的纳米管阵列在室温下具有最大的灵敏度, 为 8.7 个数量级, 是迄今为止所知道的任何材料对任何气体的灵敏度中最大的, 但从其气敏性能曲线(图 11)可见, 在追求灵敏度的同时牺牲了响应时间这一重要指标, 响应时间在 500 s 左右.

图11  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列室温下对 0.1%  $\text{H}_2$  响应曲线Fig. 11 Response curve of  $\text{TiO}_2$  nanotube array to 0.1%  $\text{H}_2$  at room temperature

为了解决室温下的气敏性差这个问题, Varghese 等人<sup>[12]</sup>采用热蒸镀的方法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面沉积一层 10 nm 厚的钯粒子,并在纳米

管阵列上溅射沉积两个厚 40 nm,直径 2 mm 的 Pt 电极,如图 12 所示.

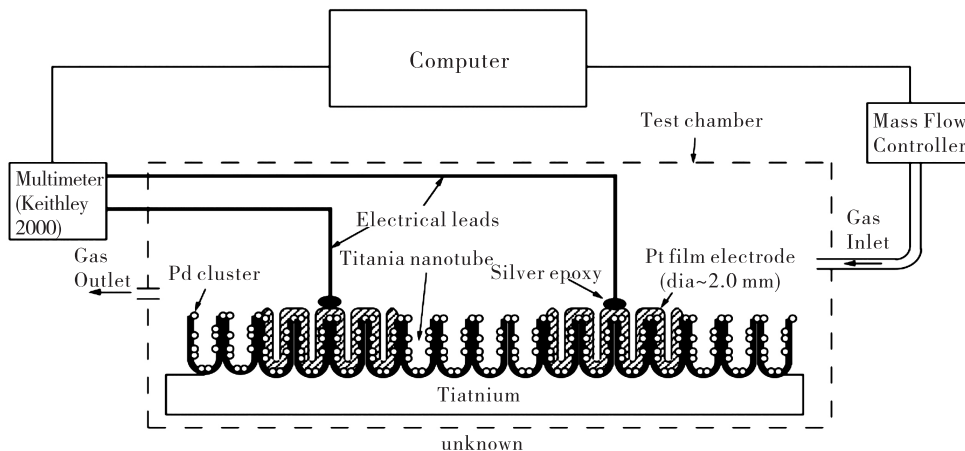


图 12 气敏实验示意图

Fig. 12 Schematic diagram of gas sensitivity experiment

然后在 25 °C 下测得对 0.01% 的 H<sub>2</sub> 的灵敏度约为 10<sup>4</sup> 数量级,并且性能稳定、可重复性好. 测试其在不同浓度 H<sub>2</sub> 中的氢敏性能曲线,如图 13 所示.

空气氛围中时,电极表面会化学吸附 O<sub>2</sub>,增加其功函数,从而使肖特基势垒升高,使样品在空气中呈现高阻态;Pt 和 Pd 对 H<sub>2</sub> 的吸附和脱附可以起到催化作用,使其裂解为氢原子吸附于电极表面,降低了电极功函数,从而降低了 Pt-TiO<sub>2</sub> 界面间肖特基势垒,增加了灵敏度.

## 4 结 语

TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列展现出了众多优异的气敏性能,特别是对氢气的气敏性能具有非常重要的现实意义. 目前,随着氢气传感器及氢敏材料研究工作的进一步深入,如何提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列气敏传感器对氢气的灵敏性和稳定性,减少响应时间,将成为最新研究热点.

## 参 考 文 献:

- [1] COMINI E, FAGLIA G, SBERVEGLIERI G. UV light activation of tin oxide thin films for NO<sub>2</sub> sensing at low temperatures[J]. Sens Actuators B, 2001, 78:73-77.
- [2] COMINI E, FAGLIA E, SBERVEGLIERI G, et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81:1869-1871.
- [3] MASUDA Y, KATO K. Synthesis and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanocrystals in aqueous solutions

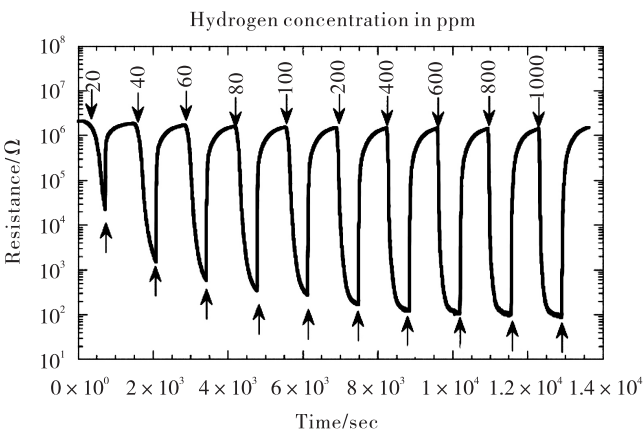


图 13 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列室温下对 0.1% H<sub>2</sub> 响应曲线

Fig. 13 Response curve of TiO<sub>2</sub> nanotube array to 0.1% H<sub>2</sub> at room temperature

在低浓度 H<sub>2</sub> 中所需的响应时间比高浓度 H<sub>2</sub> 中所需的响应时间要长,当切换到空气氛围时电阻变化并未达到稳定值,在 0.1% 的 H<sub>2</sub> 中所需的响应时间为 15 s 左右. 氢敏测试过程中同时考查了肖特基势垒对灵敏度的贡献发现,当金属与半导体相接触时,若金属功函数大于半导体功函数,则会形成肖特基势垒. 沉积 Pt 电极的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列暴露在

- [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, 117(3):373-376.
- [4] 吴兴惠, 李艳峰, 周桢来, 等.  $\text{MSnO}_3$  系气敏材料的研究:  $\text{CdSnO}_3$  气敏材料的制备及特性研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 1997, 19(1): 48-50.
- [5] OOMMAN K V, GOPAL K M. A Titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations nanosci[J]. Nanotech, 2004, 4(7):733-737.
- [6] LIN Shiwei, LI Dongrong. A selective room temperature formaldehyde gas sensor using  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. Sens[J]. Actuators B Chem, 2011, 156(2):505-509.
- [7] LU Haofeng, LI Feng, LIU Gang, et al. Amorphous  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors[J]. Nanotechnology, 2008, 9(11):56-62.
- [8] OOMMAN K V, GONG DAWEI, Maggie P, et al. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure[J]. Adv Mater, 2003(15):7-8.
- [9] OOMMAN K V, GONG DAWEI, MAGGIE P, et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes[J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2003, 93(1):338-344.
- [10] OOMMAN K V, GONG DAWEI, WILLIAM R D, et al. Grimes. Ammonia detection using nanoporous alumina resistive and surface acoustic wave sensors[J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2003, 94(1): 27-35.
- [11] MAGGIE P, OOMMAN K V, GOPAL K M, et al. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes[J]. Nanotechnology, 2006(17): 398-402.
- [12] GOPAL K M, OOMMAN K V, MAGGIE P, et al. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements[J]. Thin Solid Films, 2006, 496:42-48.

## Research progress on the gas sensing properties of $\text{TiO}_2$ nanotube arrays

CHEN Wen, ZHOU Peng, GUO Li, XIAO Yongtong, LIU Biao

*Guangdong Industry Analysis Testing Center, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** As a new type of  $\text{TiO}_2$  nanomaterial,  $\text{TiO}_2$  nanotube array is an excellent metal oxide semiconductor gas-sensitive material with a unique tubular array structure and a large specific surface area. The research progress on the gas sensitivity of  $\text{TiO}_2$  nanotube array was mainly introduced, including the sensitivity mechanism of metal oxide semiconductor gas sensitive materials, the sensitivity of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays to non-hydrogen gas, and the hydrogen sensitivity of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; nanotube arrays; gas sensing property