

Pd 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的制备及氢敏性能

吕 怡^{1,2} 凌云汉^{*2} 马 洁¹ 任富建² 许军娜²

(¹ 首都师范大学化学系, 北京 100048)

(² 清华大学材料系, 北京 100084)

摘要: 采用电化学阳极氧化的方法, 以含 F⁻ 的溶液为电解液, 在金属钛基底表面生长出规则排列的 TiO₂ 纳米管阵列, 并通过电化学沉积的方法对之进行金属 Pd 掺杂。利用 XRD、SEM 和 TEM 对样品进行分析表征, 并测试了样品的氢敏性能。结果表明, 用此种方法制备的 Pd 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列具有良好的氢气敏感性能, 适当掺 Pd 的样品在较低温度(80 °C)下对 0.01 mL·L⁻¹ 的 H₂ 具有良好的灵敏性(灵敏度 S=14)。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 电化学; Pd 掺杂; 氢气敏感

中图分类号: O614.82³; O614.41¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0627-06

Pd Doped TiO₂ Nanotube Arrays: Preparation and Hydrogen-Sensing Performance

LÜ Yi^{1,2} LING Yun-Han^{*2} MA Jie¹ REN Fu-Jan² XU Jun-Na²

(¹Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

(²Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Well ordered and uniform titanium dioxide nanotube arrays were fabricated on titanium substrate by electrochemical anodic oxidation in a solution containing F⁻ ions. The samples were characterized by XRD, SEM and TEM. The hydrogen-sensing properties of the as-prepared samples were also investigated. The results show that the Pd-doped TiO₂ nanotube arrays obtained by the above method have excellent hydrogen sensing properties under working temperature of 80 °C and low limit hydrogen concentration of 0.01 mL·L⁻¹, and the sensitivity of the sample is 14.

Key words: TiO₂ nanotube arrays; electrochemical anodic oxidation; Pd dopant; hydrogen-sensing

0 引 言

氢气作为一种绿色能源广泛应用于石化、电子、冶金以及船舶、航空航天等各个领域。然而, 氢气在空气中的爆炸极限较低, 当空气中氢气的含量位于 4%~74.2% 之间时, 遇明火就会产生爆炸。不管从生产、储存还是使用过程都要求有可靠的传感器来监测氢气的泄漏。因此, 对空气和特定环境中实现对氢气含量进行快速、准确的在线检测, 是重要的研究课

题并具有广阔的应用前景。然而氢敏材料的敏感响应性、重现性等决定了测氢元件的工作性能。目前氢敏材料的种类较多, 主要有电化学型^[1]、光学型^[2]、半导体型^[3-5]氢敏材料。其中半导体型氢敏材料由于其稳定性好、结构简单、价格便宜等特点, 在近几十年得到了广泛的研究和应用。TiO₂ 是一种重要的无机功能材料, 在环境催化、染料敏化太阳能电池、气体传感器等诸多领域具有广泛的应用^[6-9]。与块体材料相比, TiO₂ 纳米管具有更大的比表面和更高的活性,

收稿日期: 2009-11-03。收修改稿日期: 2010-01-12。

国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目(NSAF)(No10676018, 10776017)资助。

*通讯联系人。E-mail: yhling@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者: 吕 怡, 女, 27 岁, 在读硕士研究生; 研究方向: 纳米材料制备及其性能。

从而使材料的性能得到了很大改进。2003年, Varghese等^[10-12]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、体积小等优点。但单纯纳米管在低温下只对 $1\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度以上的 H_2 敏感,而且回复时间长,在高温下工作虽然灵敏度可进一步提高,但能耗和安全隐患增大。开发低温下高度敏感的氢气传感器是重要的发展方向,为了提高其灵敏度通常采用掺杂或表面改性等方法^[13-17]。

近年来金属-半导体氢气传感器倍受关注^[18-20],通过金属掺杂到 TiO_2 纳米管阵列可望改善半导体的性能。贵金属(如Pt、Pd等)是一类优良的催化剂,在低温下可将 H_2 分解成H,使其快速扩散至金属-半导体界面处,形成溢流扩散,改变肖特基结的势垒,从而提高氢检测的速度。Paulose等^[21]通过改变制备方法得到孔径较小(30 nm)的二氧化钛纳米管,并用Pt做电极进行测试,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。虽然影响氢敏性能的因素包括制备方法、敏感材料的特性和催化剂,但电极材料本身的特性不容忽视,因为检测气体与之相互作用可能影响接触势垒^[22-24],从而影响材料的气敏性能。然而目前掺Pd的二氧化钛纳米管阵列的制备及氢敏性能的研究报道仍比较缺乏^[25-26],氢敏机理仍不十分清楚。

由于 TiO_2 纳米管的阻抗很大,不容易对其进行电化学沉积掺杂。本工作尝试通过光电耦合电化学沉积的方法对 TiO_2 纳米管进行金属Pd掺杂,并采用不吸氢的Au做电极进行测试,利用XRD、SEM、TEM手段对其进行了表征,考察了其对 H_2 敏感性能的影响,并通过电化学阻抗谱初步探讨了其氢敏机理。

1 实验部分

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

首先将线切割加工的 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.05\text{ mm}$ 金属钛片分别在丙酮、无水乙醇及去离子水中进行超声清洗;然后在体积比为1:1的 HF-HNO_3 的混酸中进行化学抛光,最后再用去离子水进行漂洗、烘干备用。纳米管阵列的制备通过阳极氧化腐蚀方法得到,电解液成分为:0.5wt% NH_4F ,少量去离子水和90%左右的乙二醇;阳极氧化电压:50 V左右;阳极氧化时间为10 min。阳极氧化后,将样品洗涤、烘

干,在氮气气氛进行结晶热处理,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 $500\text{ }^\circ\text{C}$,然后保温1 h再冷却到室温。

1.2 Pd 的掺杂

以制备好的 TiO_2 纳米管阵列为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极构成三电极反应体系,放入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液中,在紫外灯光照射下及 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒电流电沉积镀Pd,沉积时间分别为:10、30、50 s。沉积样品经洗涤干燥后进一步在氮气氛下进行热处理($500\text{ }^\circ\text{C}$)。

利用德国Bruker AXS公司的D8 Advance型X射线衍射仪分析样品的晶型结构,测定条件为:室温Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),靶电压40 kV,靶电流40 mA,扫描范围 $15^\circ\sim 75^\circ(2\theta)$,步长 0.02° 。使用日本电子的JEOL JSM-6460LV扫描电子显微镜(SEM)(加速电压:0.5~30 kV;分辨率:3 nm;放大倍率:5~100 000)观察样品的表面形貌,用配装的英国Oxford公司的X射线能量色散谱(EDS)对样品进行元素成分分析。采用日本电子JEOL JEM-200CX透射电子显微镜(TEM)(加速电压:200 kV;点分辨率:0.35 nm;放大倍率:900~650 000)进行微结构表征。

1.3 气敏元件制作及测试

使用带有叉指的掩模版对制备好的掺Pd的 TiO_2 纳米管进行喷Au电极处理。叉指宽度为0.4 mm,并在叉指两端 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 大小方块处引出铜接线。采用郑州炜盛电子科技有限公司生产WS-30A型气敏组件测试仪对该元件的气敏性能进行测试。其加热电压在1.2~12 V,测试电压在1~5 V连续可调。在实验中,通过红外探测仪测定元件表面温度。气敏测试采用静态配气法,氢气浓度控制在 $0.01\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $1\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。电化学阻抗谱测试在IM6e电化学工作站进行,交流扰动电位为10 mV,频率扫描范围为 $0.1\sim 10^5\text{ Hz}$,利用ZView软件进行参数拟合。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征分析

图1是未经热处理、经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理和掺杂了Pd的 TiO_2 纳米管阵列的XRD衍射图。从图中可以看出,未经热处理的 TiO_2 纳米管为无定形,在 36° 和 40° 附近出现的为Ti基底的衍射峰。而经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后会有明显的 TiO_2 的结晶衍射峰,主要物相是锐钛矿(特征峰在 25.3°)。由于Pd(0.21at%)

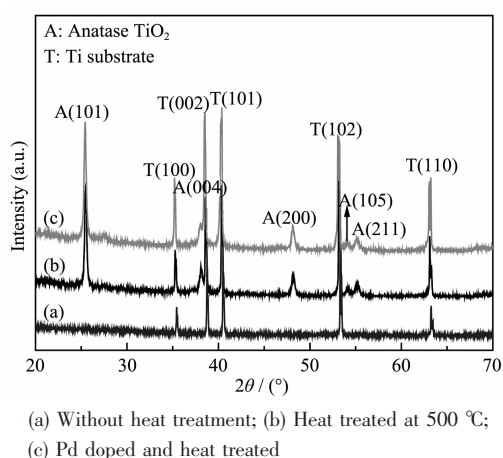
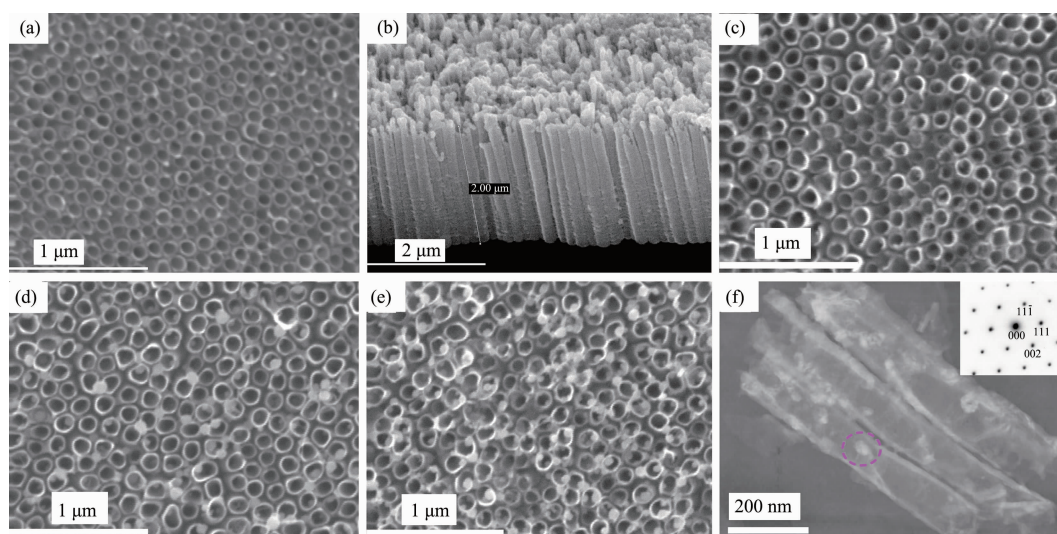


图1 TiO₂ 纳米管的 XRD 衍射图
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ nanotube arrays



(a)、(b) Without dopant; (c)、(d)、(e) Pd dopant in 10, 30, 50 s and (f) Typical Pd doped nanotube(30 s) and its SAED pattern(inset)

图2 TiO₂ 纳米管阵列的电镜图像

Fig.2 SEM images of TiO₂ nanotube arrays

2.2 气敏特性测试

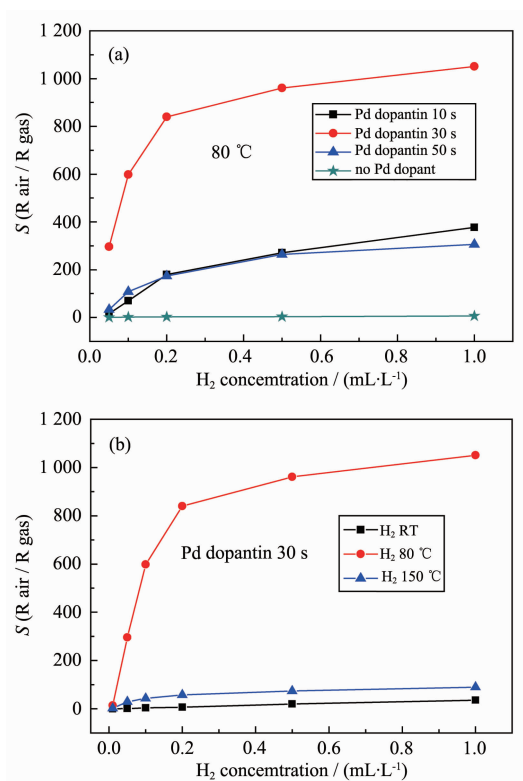
图 3(a)是掺 Pd 量不同的 TiO₂ 纳米管阵列对不同浓度 H₂ 的灵敏度关系图。在气敏元件的研究过程中定义灵敏度 $S=R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$, 其中 R_{air} 和 R_{gas} 分别是指气敏元件在洁净空气中和在一定浓度的检测气体中的电阻值。结果表明,单纯氧化钛纳米管在低温下对氢气基本没有响应,而 Pd 的掺杂对氢敏却有显著影响。元件的灵敏度随着氢气气体浓度的增加而增大,但并非 Pd 掺杂含量越多越好。实验表明,镀 Pd 30 s 的 TiO₂ 纳米管阵列(掺 Pd 量为 0.21at%)对 H₂ 的灵敏度最高。当 H₂ 浓度为 0.5 mL·L⁻¹ 时,灵敏度 $S=296$; 当 H₂ 浓度为 1 mL·L⁻¹ 时,灵敏度 $S=1051$ 。图 3(b)是不同加热温度下掺 Pd 的 TiO₂ 纳米管阵列

掺杂量小,在衍射图上没有发现其物相。

图 2 为 TiO₂ 纳米管阵列和电镀 Pd 时间分别为 10、30、50 s 的扫描电镜像,可以看出所制备的 TiO₂ 纳米管阵列形貌整齐、排列紧凑,在实验条件下获得的样品管径约为 150 nm,管壁厚度约为 20 nm,纳米管长度约 2 μm。Pd 的掺杂颗粒较为稀疏和均匀分散在管口及内管壁。EDS 能谱分析表明电镀 Pd 时间为 10、30、50 s 样品的 Pd 含量分别为 0.09at%、0.21at%、0.4at%。经电子衍射分析表明(图 f),图中电子衍射点阵与 Pd[111]×[002]=[1 $\bar{1}$ 0]方向的晶带方向衍射图案一致,取(111)面 R ,由 $L\lambda=Rd$ 可知, $d=0.2250$ nm 与 Pd(111)面间距(0.2246 nm)相当,所以该电子衍射图案为 Pd 晶体衍射图案。

对不同浓度 H₂ 的灵敏度关系图,可见当加热温度为 80 °C 时,元件的灵敏度最高。当 H₂ 浓度为 0.01 mL·L⁻¹ 时,灵敏度 $S=14$ 。由此可知,Pd 过量负载和高温不利于灵敏系数的提高,其原因可能为: Pd 吸附氢气量很大,当其过量负载时,有限的氢气浓度未能使 Pd 吸附氢气达饱和状态,从而使溢流扩散不充分,进一步影响电子传输,因此电阻比适当掺 Pd 的大; 温度低氢气敏感活化能高, Pd 对氢气的吸附小,而工作温度过高使氢气在金属 Pd 的脱附,二者都不利于元件氢敏性能的提高。

图 4 是掺 Pd 的 TiO₂ 纳米管阵列在 80 °C 时对不同浓度 H₂ 响应-恢复曲线动态曲线,所加偏压为 1 V。定义响应时间为气敏元件接触到检测气体后电



(a) Effect of Pd dopant amount on H_2 gas sensitivity; (b) Effect of heating temperature on H_2 gas sensitivity

图 3 TiO_2 纳米管阵列的氢敏特性

Fig.3 Hydrogen sensing characteristic of TiO_2 nanotube arrays

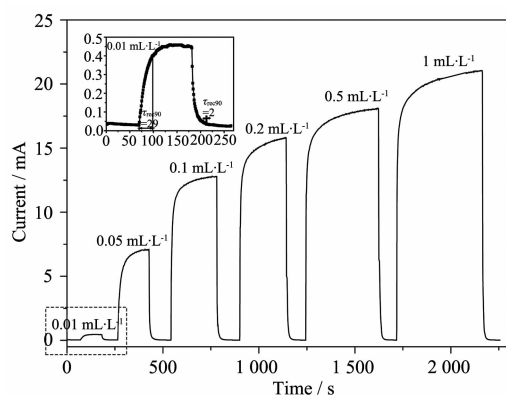


图 4 镀 Pd 30 s 的 TiO_2 纳米管阵列对不同浓度 H_2 响应-恢复曲线

Fig.4 Response-recovery curves of TiO_2 nanotube arrays with Pd dopant in 30 s as a function of H_2 concentration

阻变化到稳定值的 90% 时所需要的时间, 定义恢复时间为气敏元件脱离检测气体后电阻恢复到原数值的 90% 时所需要的时间, 从图 4 可计算出镀 Pd 30 s 的 TiO_2 纳米管阵列对氢气的响应时间在 30 s 以内,

而恢复时间在 10 s 以内, 并且在 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内具有较好的线性响应, 而 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上响应趋于平缓, 可能是因为吸附氢接近饱和。受仪器配气的限制, 我们不能做到更低的浓度。但从图中计算出对 $0.01 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度氢气的检测灵敏度 $S=14$, 已经优于一般商业传感器 ($S=3 \sim 5$), 而且温度大大降低, 显示出 Pd 掺杂 TiO_2 纳米管传感器具有潜在的使用价值。

2.3 气敏机理的探讨

TiO_2 属于 N 型半导体, 其氧空位多, 气敏效应明显, 一般认为是表面吸附控制型机制。其对氢的敏感机理属于表面电阻控制型, 它对待测气体的识别首先是由表面发生氧吸附导致的。当其获得一定的激活能, 进入化学吸附形式。氧离子塞积于晶粒间的晶界处, 形成高势垒状态, 阻挡载流子运动, 使半导体器件处于高阻状态。当遇到还原性气体 H_2 时, 与吸附氧发生微氧化还原反应, 消耗了吸附氧的数目, 降低了表面势垒的高度, 从而推动载流子运动, 使半导体器件的电阻减少, 达到检测气体的目的。Pd 掺杂氧化钛纳米管阵列敏感过程可能发生的反应为:

- (1) 氧的物理吸附: $\text{S}_0(\text{O}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{S}_0(\text{O})$
- (2) 氧的化学吸附: $\text{S}_0(\text{O}) + 2\text{e}^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{S}_0(\text{O}^{2-})$
- (3) 氢的催化裂解及质子化:

$$\text{H}_2 + \text{Pd} \rightarrow \text{Pd}(\text{H}_2)_{\text{ad}} \rightarrow \text{PdH}_x$$

$$\text{Pd}(\text{H}_2)_{\text{ad}} \rightarrow \text{Pd}(\text{H}) \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{H}^+) + \text{e}^-$$
- (4) 微氧化还原: $\text{S}_0(\text{O}^{2-}) + \text{S}_\text{H}(\text{H}^+) \rightarrow \text{S}_0(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{S}_0(\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$

式中: S_0 为表面氧空位。

为了探讨 Pd 掺杂氧化钛纳米管阵列的氢敏机理, 我们对氢敏过程进行了电化学阻抗分析。为了避免低温下空气中湿度对它的影响, 我们选择了 150°C 的阻抗图谱来进行分析。图 5 是不同 Pd 掺杂量下元件在 150°C 、 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2 中的氢敏过程阻抗图谱, 插图中给出了元件氢敏过程的等效电路图。从图中可以看出, 氧化钛纳米管的氢敏过程反映出明显的电荷转移(较为完整的容抗弧), 表现出明显的电容变化特性。单纯氧化钛纳米管氢敏过程的容抗弧半径远大于 Pd 掺杂样品的容抗弧, 反映出氢敏过程阻抗大, 灵敏度小。适当 Pd 掺杂的样品(镀 Pd 时间 30 s)的样品氢敏过程的阻抗最小, 灵敏度最高, 这与实际测试结果一致。尽管金属 Pd 没有完整填充纳米阵列表面与纳米管内(参见图 2f), 但图 5

(b)的阻抗特性反映出纳米管中掺杂的 Pd 对氢气具有良好的溢流扩散效应。经过拟合的不同 Pd 掺杂样品氢敏过程的参数如表 1 所示,从表中数据可见,适当 Pd 掺杂的样品(镀 Pd 时间 30 s)的样品具有最小的电荷传递电阻(R_2),同时其电容(CPE1-T)变化最大,反映出其氢敏过程的势垒降低最明显。弥散系数

(CPE1-P)的大小在一定程度上反映敏感过程的电容变化,偏离纯电容的实验分析结果从另一个侧面反映出 Pd 掺杂纳米管存在表面溢流扩散效应。贵金属 Pd 能够降低氢气化学吸附的活化能已为许多研究证明,但在本研究中是否也明显促进氧的化学吸附,有待一步深入讨论分析。

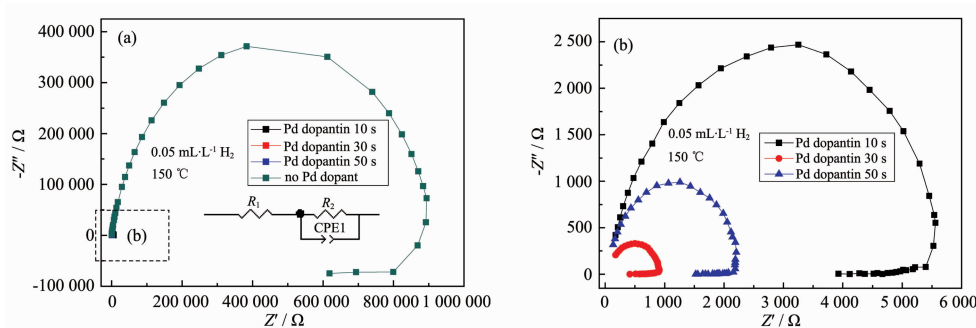


图 5 不同 Pd 掺杂量下元件氢敏过程的阻抗图谱

Fig.5 Complex impedance spectra of the sensors with different Pd dopants during hydrogen-sensitive process

表 1 拟合图 5 阻抗谱所得参数

Table 1 Parameters fitted from Fig.5

	R_2 / Ω	CPE1-T / ($\text{pF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE1-P
TiO ₂ nanotube arrays with no Pd dopant	914 250	5.224	0.878 36
TiO ₂ nanotube arrays with Pd dopant in 10 s	5 835	20.409	0.871 48
TiO ₂ nanotube arrays with Pd dopant in 30 s	915	97.167	0.788 9
TiO ₂ nanotube arrays with Pd dopant in 50 s	2 275	17	0.905 95

3 结 论

采用电化学阳极氧化的方法制备出高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,并用光电耦合电化学还原沉积进行贵金属 Pd 的掺杂。Pd 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列对氢气表现在具有较高的灵敏度、较快的响应-恢复时间,最低可以检测到 0.01 mL·L⁻¹ 的 H₂。Pd-TiO₂ 纳米结构传感器其在较低温下显示的优异氢敏性能,其原因可能归功于其结构特性导致的电子传递阻抗的降低,以及 Pd 掺杂后形成的低温催化和溢流扩散增强效应。

参考文献:

- [1] Lu X B, Wu S G, Wang L, et al. *Sens. Actuators, B*, **2005**, **107**:812-817
- [2] Zhao Z, Carpenter M A, Xia H, et al. *Sens. Actuators, B*, **2006**, **113**:532-538
- [3] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *Thin Solid Films*,

2006, **496**:42-48

- [4] Song J H, Wu L, Flynn J S, et al. *Solid-State Electron.*, **2005**, **49**(8):1330-1334
- [5] Ali M, Cimalla V, Lebedev V, et al. *Sens. Actuators, B*, **2006**, **113**:797-804
- [6] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005**, **5**(1):191-194
- [7] Xiao P, Garcia B B, Guo Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**(9):2441-2447
- [8] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, **39**:2498-2503
- [9] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**(1):71-75
- [10] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *Sens. Actuators, B*, **2003**, **93**:338-344
- [11] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:624-627
- [12] Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2004**, **4**(7):733-737
- [13] Ivanov P, Llobet E, Vilanova X, et al. *Sens. Actuators, B*, **2004**, **99**:201-206

- [14]Ippolito S J, Kandasamy S, Kalantar Z K, et al. *Sens. Actuators, B*, **2005**,**108**:154-158
- [15]Chandra S R, Hari K S, Vivekchand S R C. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**418**:586-590
- [16]Hazra S K, Basu S. *Sens. Actuators, B*, **2006**,**115**:403-411
- [17]Gandhi T, Raja K S, Misra M. *Thin Solid Films*, **2009**,**517**:4527-4533
- [18]Kim K T, Cho S M. Vienna: [s.n.], *Proceedings of the IEEE Sensors* 2004,**2004**.705-707
- [19]Arbab A, Spetz A, Lundström I. *Sens. Actuators, B*, **1993**,**15**:19-23
- [20]Chen H I, Chou Y I, Chu C Y. *Sens. Actuators, B*, **2002**,**85**:10-18
- [21]Paulose M, Varghese O K, Mor G K, et al. *Nanotechnol.*, **2006**,**17**(2):398-402
- [22]Mishra V N, Agarwal R P. *Microelectron. J.*, **1998**,**29**(11):861-874
- [23]Chaudhary V A, Mulla I S, Vijayamohanan K. *Sens. Actuators, B*, **1999**,**55**:154-160
- [24]Shimizu Y, Kuwano N, Hyodo T, et al. *Sens. Actuators, B*, **2002**,**83**:195-201
- [25]Iwanaga T, Hyodo T, Shimizu Y, et al. *Sens. Actuators, B*, **2003**,**93**:519-525
- [26]Shimizu Y, Hyodo T, Egashira M. *Sens. Actuators, B*, **2007**,**121**:219-230