

Ce掺杂的 In_2O_3 立方体的制备及气敏性能研究

马克凡

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

挥发性有机化合物(VOCs), 诸如丙酮、苯、甲醛, 现已成为空气污染物的主要源头。这些化合物多数具有显著的毒性, 对人体健康构成威胁。金属氧化物半导体(MOS)作为各种气体传感器应用的传感材料受到了极大的关注, 它具有结构简单、价格低廉、易于集成、对易燃和易燃气体响应快速等优点。实验中我们采用水热法制备了纯净的 In_2O_3 立方体纳米材料。随后, 通过引入稀土元素Ce进行掺杂, 显著提升了该材料的传感性能。为了深入理解材料性能提升的内在机制, 我们借助XRD、SEM、XPS等多种手段对材料的结构和形貌进行了详细表征。本文通过稀土元素掺杂以及精细调控金属氧化物的形貌结构, 优化了气体传感器的性能。我们尤其提升了传感器的响应灵敏度, 缩短其响应与恢复时间, 并显著降低其工作温度, 实现了更高效、更稳定的气体检测。

关键词

金属氧化物半导体, 气体传感器, 丙酮, In_2O_3 , 金属掺杂

Study on the Preparation and Gas-Sensing Performance of Ce-Doped In_2O_3 Cubes

Kefan Ma

School of Physical Science and Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs), including acetone, benzene, toluene, formaldehyde, and aromatic compounds, have emerged as major sources of air pollution. These pollutants primarily originate from industrial emissions, vehicle exhaust, the release of household building materials, and painting activities. Metal oxide semiconductors (MOS) have received significant attention as sens-

ing materials for various gas sensor applications due to their simple structure, low cost, ease of integration, and rapid response to flammable and explosive gases. In this study, we employed the hydrothermal method to prepare pure In_2O_3 cubic nanomaterials. Subsequently, the sensing performance of these materials was significantly improved through the doping of rare earth element Ce. To gain a deeper understanding of the underlying mechanisms of performance enhancement, we utilized various techniques such as XRD, SEM, and XPS to characterize the structure and morphology of the materials in detail. By doping rare earth elements and finely controlling the morphology and structure of metal oxides, we optimized the performance of gas sensors. Specifically, we focused on enhancing the response sensitivity of the sensors, reducing their response and recovery times, and significantly lowering their operating temperatures, thus achieving more efficient and stable gas detection.

Keywords

Metal Oxide Semiconductors, Gas Sensors, Acetone; In_2O_3 , Metal Doping

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机化合物(VOCs)的传感性能一直是有害气体检测领域的研究热点[1], 不仅因为痕量浓度的VOCs 对人体健康的毒性影响, 而且因为其在医疗保健、环境等领域的广泛应用[2]。丙酮作为生物标志物, 是 I 型糖尿病诊断的重要评估指标, 有助于监测人类健康中的疾病和紊乱[3]。因此, 丙酮的精确、快速检测变得极为必要和重要的。

在各种气体测试设备中, 基于金属氧化物半导体(MOS)的气体传感器具有灵敏度高、响应速度快、恢复速度快、体积小、成本低、在各种应用中兼容性高等特点[4]。 In_2O_3 是一种很有前途的 MOS 3.55~3.75 eV 的宽带隙, 因其物理和化学性质而受到广泛关注, 特别是在 NO_2 、 NH_3 、CO、丙酮和乙醇等气体的检测方面。

氧化铟(In_2O_3)是一种较为经典的 N 型金属氧化物半导体, 因为导电率较高, 而且具有较强的催化活性, 在气体传感器领域得到了广泛应用[5]。但是纯的 In_2O_3 应用于气体传感领域, 还存在着很多不足, 比如工作温度较高、相应恢复时间比较长, 选择性差等[6]。虽然关于元素掺杂的 In_2O_3 气敏材料的研究取得了一定进展, 但还尚未达到对有毒有害气体的高效室温检测[7]。为了更好地改善其气敏特性, 人们采用了元素掺杂、控制形貌等多种方式进行改进。向氧化物半导体中掺杂其他元素被认为是提高气敏性能最简单, 也是最可靠的方式, 半导体金属氧化物的阳离子取代掺杂可以极大地影响氧化物基本的物理性质和化学性质, 在改善响应幅度和响应速度方面起重要作用, 已经成为提高化学气体传感器气体传感性能的有效策略[8]。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

本篇论文中所需的药品试剂名称、化学分子式、纯度、供应厂商、如表 1, 如无特殊说明, 下列药品试剂均不需进一步提纯精炼。

Table 1. Pharmaceutical reagents required in the paper
表 1. 论文中所需的药品试剂

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
三氯化铟四水合物	$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.99%	天津一方科技有限公司
硝酸铈六水合物	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5% metals basis	天津一方科技有限公司
尿素	$\text{Co}(\text{NH}_2)_2$	AR	北京化工厂
丙酮	CH_3COCH_3	$\geq 99.7\%$	北京化工厂
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\geq 99.7\%$	北京化工厂
去离子水			实验室制备

2.2. Ce 掺杂的 In_2O_3 立方体纳米材料的制备

实验过程如图 1 所示，将 0.29 g 的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和不同摩尔比(0%, 1%, 3%, 5%)的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在 60 ml 去离子水中，形成无色透明的溶液。再按 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和尿素 1:8 的摩尔比向溶液中添加尿素，并在室温下搅拌 1 小时使得溶液混合充分。然后将混合充分的溶液转移到 100 ml 的聚四氟乙烯反应釜中，再放入金属高压反应釜，在 140℃ 的温度下高温高压水热 12 h，待时间后自然冷却，收集沉淀物，分别用去离子水和无水乙醇以 10,000 r/s 的速度下在离心机中交叉离心洗涤 3 次，接着继续收集离心产物在 60℃ 的温度下干燥 12 小时，最后再次收集产物在 550℃ 下高温退火煅烧 2 h。冷却至室温后收集得到淡黄色粉末状的纳米 In_2O_3 材料。将所得到的材料分别命名为 C0、C1、C3、C5。

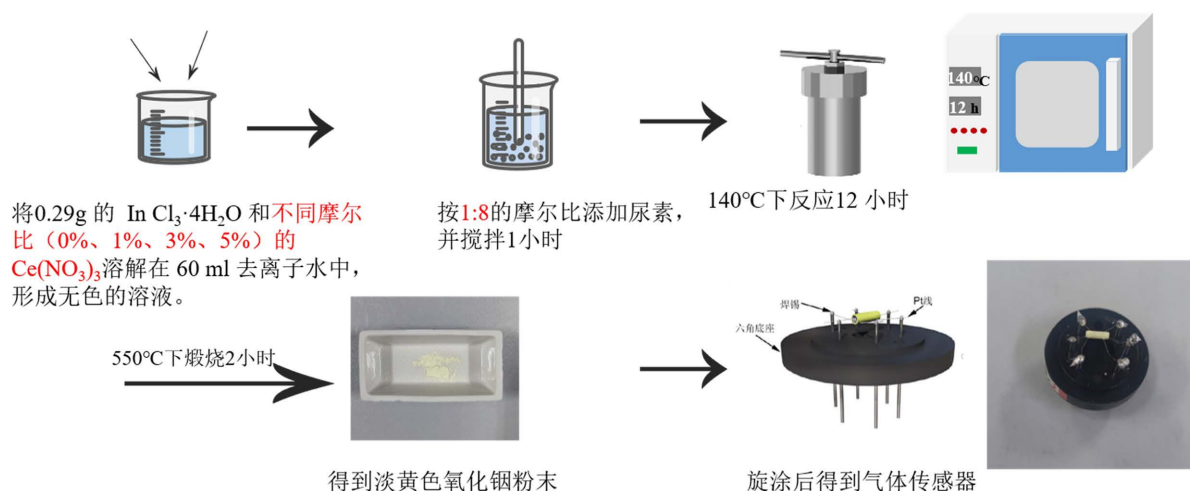


Figure 1. Preparation process of In_2O_3 cubic nanomaterials with different proportions of Ce doping

图 1. 不同比例 Ce 掺杂的 In_2O_3 立方体纳米材料的制备流程

2.3. In_2O_3 气敏元件的制备和性能测试

将 0.01g In_2O_3 粉末分散于去离子水中，随后在研钵中进行精细研磨，直至形成均匀的糊状物。采用旁热式器件作为气体传感器。该旁热式器件由黑色底座、六个引脚、一对金(Au)电极、Ni-Cr 合金加热丝、Pt 线、陶瓷管和敏感材料七部分构成。其中黑色底座由耐高温、耐腐蚀的陶瓷材料制成。这种材料能够承受传感器工作时的环境温度，并且具有良好的机械强度和化学稳定性，适合于传感器的封装和保护。接着利用细刷将此糊状物均匀涂覆于陶瓷管的外表面，该陶瓷管长度为 4 mm，外径为 1.35 mm，上预先

印制有两个金电极，每个电极均通过两根铂丝实现与外部电路的连接。为了实现加热功能，将镍铬加热丝巧妙地插入陶瓷管的空心部分，并通过精确调节线圈中的电流来控制加热温度。

首先，将传感器放置在充满空气的气瓶中，直到其电阻值基本稳定。然后，将其迅速转移到另一个装满目标气体的瓶子中，等到电阻稳定后，将器件再次暴露于空气中，电阻会逐渐恢复至其初始值。在不通入被测气体的情况下设置工作温度为 180℃ 老化 24 小时使传感器更加稳定。气敏测试的过程在 20% ± 5% 的相对湿度内进行。

2.4. 气敏测试分析

CGS-8 智能气敏分析系统可以测量旁热式气体传感器气敏特性，同时通过精确调控加热电流来有效控制传感器的工作温度。为评估 In_2O_3 传感器的气敏性能，本文采用了先进的 CGS-8 (Chemical Gas Sensor-8) 智能气敏分析系统(北京艾利特科技有限公司)，如图 2。在进行测试之前，基于 In_2O_3 的气体传感器在 240℃ 条件下老化 10 小时，以确保其达到稳定的工作状态。为了精确控制测试气体的量，利用微量注射器将一定量的测试气体注入一个容积为 1 升的玻璃腔体中。测试气体的注射量可通过特定的计算公式(1)进行精确计算。

$$Q = (V \times C \times M) / ((22.4 \times d \times \rho) \times 10^{-9}) \quad (1)$$

式中， Q 为液体体积(mL)， V 为测试瓶体积(mL)， C 为被测气体浓度(ppm)， M 为分子量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)， d 为被测气体纯度液体， ρ 为液体的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

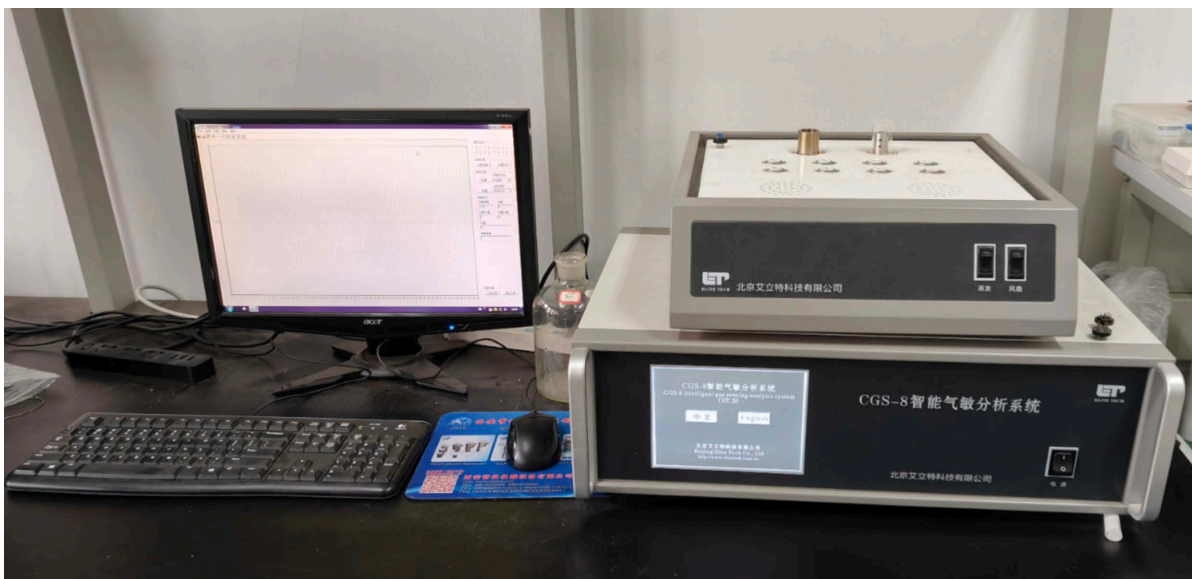


Figure 2. CGS-8 test system

图 2. CGS-8 测试系统

3. 材料的表征

通过 X-射线粉末衍射仪(XRD)分析样品晶体组成及结构表征；使用扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌及晶体结构进行表征。

3.1. X 射线衍射(XRD)表征分析

为了研究所制得的 In_2O_3 材料的晶体结构特征，对其进行了 X 射线衍射图谱(X-ray diffraction, XRD)

分析。从图 3 中可以很好的看出所制得的样品的衍射峰都很好地和 In_2O_3 (JCPDS card NO.03-065-3170) 相对应, 展现为晶胞参数为 $a = b = c = 10.1400 \text{ \AA}$ 的立方锰铁结构, 并且衍射峰十分尖锐且狭窄, 与此同时没有检测到其他杂峰(铈或铈的氧化物), 表明所制得的 Ce 掺杂的 In_2O_3 样品具有较高的纯度和结晶度[9]。

值得注意的是, 比较不同样品中纯 In_2O_3 和 Ce 掺杂 In_2O_3 样品, 可以很清晰地看到, 随着 Ce 掺杂的含量增加, 对应于(222)晶面的衍射峰逐渐变宽, 并且峰的位置逐渐移动到更小的角度, 表明 Ce 元素成功地掺入 In_2O_3 晶体中[10]。

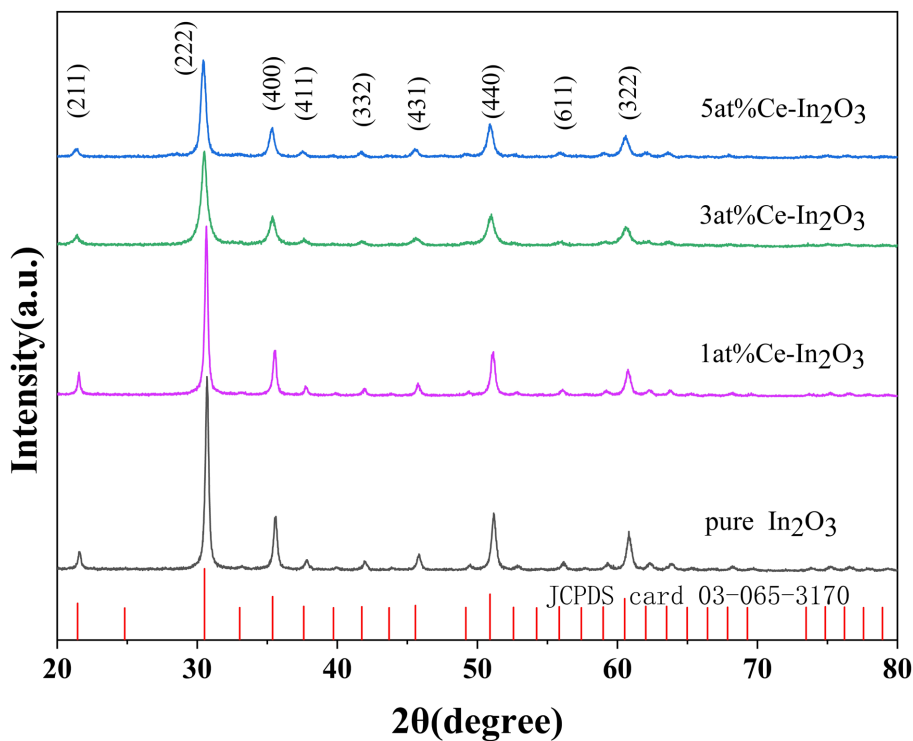


Figure 3. XRD image of In_2O_3
 图 3. In_2O_3 的 XRD 图像

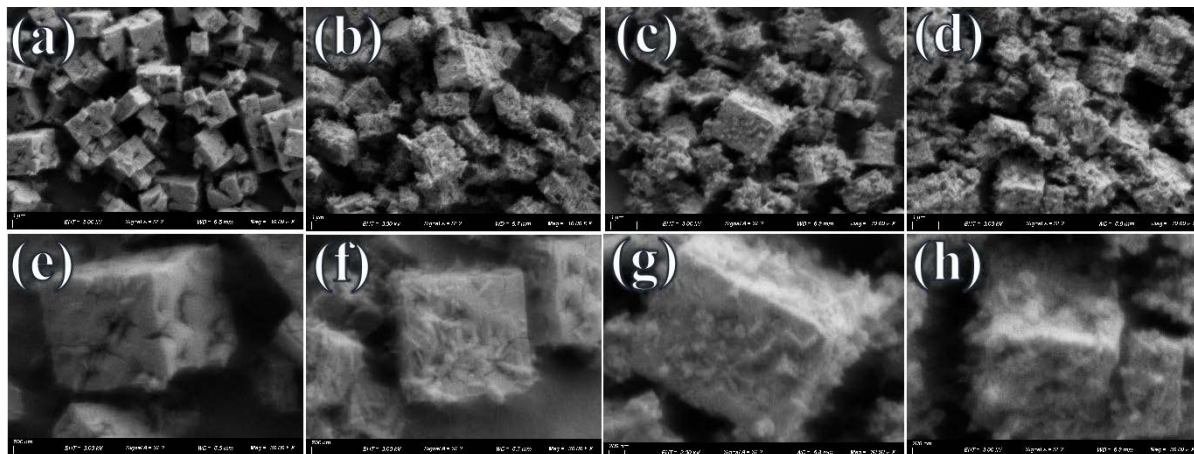


Figure 4. SEM image of In_2O_3
 图 4. In_2O_3 的 SEM 图像

3.2. 扫描电镜(SEM)表征分析

为了深入研究复合材料的形貌,通过 SEM 观察了不同摩尔比掺杂得到的 In_2O_3 复合材料。通过图 4 可以很清晰地看到制备所得的 In_2O_3 材料的微观结构。纯的 In_2O_3 呈现立方体的结构,边长大概为 $1.3 \mu\text{m}$ 。整体形状和分布都较为均匀,在立方体的表面存在少量凹陷,这些缺陷为气体的吸附和传导提供了大量的吸附位点,同时提供了大量的氧空位。

通过图 4(e)~(h)可以看到,立方体结构并不随着 Ce 元素掺杂的比例而发生明显变化,但是随着 Ce 元素掺杂的比例的不断增加,立方体的表面会变得更加粗糙,产生一些不规则的条状吸附物,同时产生了更多的孔隙,这可能是由于 Ce 的掺杂抑制了 In_2O_3 晶粒的生长,产生了表面缺陷或晶格扭曲引起的。空隙的产生以及更加粗糙的表面增加了和待测气体的接触面积,有利于气体分子进入 In_2O_3 复合材料内部反应,通过提高载流子的迁移率,提高气体传感器的响应,获得更好的气敏性能。

4. 气敏性能测试

In_2O_3 立方体传感器的气敏测试

为了说明 Ce 掺杂 In_2O_3 立方体材料对于提高气敏特性是一个有效的途径,通过 CGS-8 气敏分析仪对 C0、C1、C3、C5 四个样品进行了气敏特性测试。众所周知,在金属氧化物半导体气体传感器的气敏性能中,最佳工作温度是气体传感器最基础、最为关键的气敏性能之一,传感材料的反应能力和待测气体的反应活性受到金属氧化物传感器的工作温度影响,只有在最佳的工作温度下体现出的稳定性、选择性、连续性指标才算是最有说服力的数据。而对通过掺杂来进行改性的气体传感器来说,工作温度和掺杂量都起着重要的。如图 3~6 所示,本章研究了 Ce 掺杂的 In_2O_3 气体传感器在不同温度下的响应情况。

本实验首先测试了传感器在 180°C ~ 300°C 的温度区间内,对 100 ppm 丙酮的反应情况。图 3~6(a)显示了 C0、C1、C3、C5 四个气体传感器在不同工作温度对 100 ppm 丙酮的响应。可以看到对于四个样品,

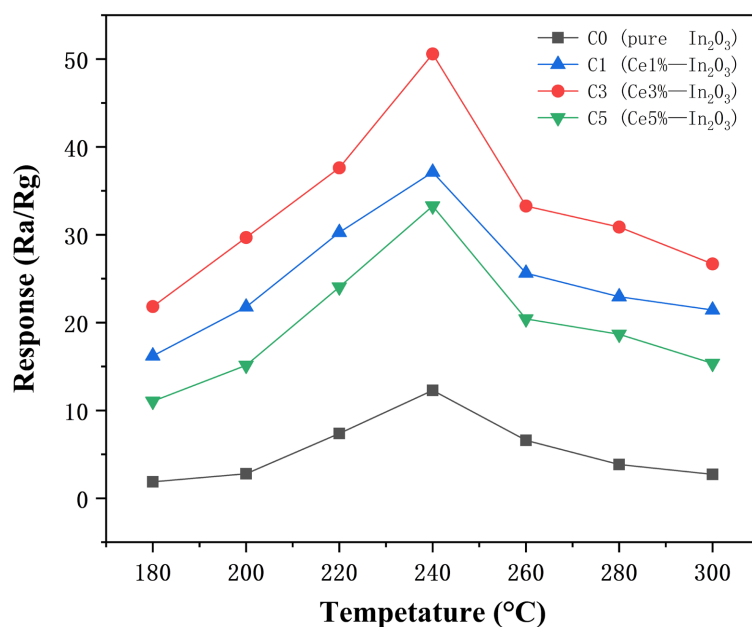


Figure 5. Response values of C0~C5 pure In_2O_3 and Ce-doped In_2O_3 gas sensors exposed to 100 ppm acetone at different operating temperatures

图 5. 不同工作温度下 C0~C5 纯 In_2O_3 和 Ce 掺杂的 In_2O_3 气体传感器暴露于 100 ppm 丙酮下的响应值

测试结果显示，传感器的响应曲线近似呈现“抛物线”形状，这表明存在着最佳工作温度，即当测试温度为 240℃时，所有传感器的响应达到最大值，此时活性氧的存在形式为 O^- ，因此将 240℃定义为丙酮气体传感器的最佳工作温度(后续的气敏测试都是在最佳工作温度 240℃下进行)。

在 180℃~240℃的温度区间内随着温度的升高响应也不断变大。在 240℃~300℃的温度区间内随着温

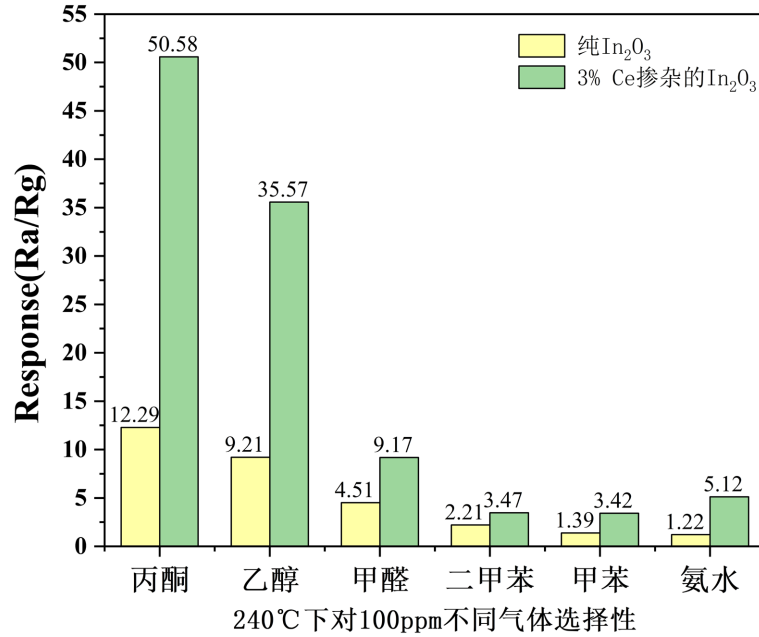


Figure 6. Responses of pure In_2O_3 and 3% Ce-Doped In_2O_3 Sensors to 100 ppm of Different Test Gases at 240°C

图 6. 基于纯 In_2O_3 和 3%Ce 掺杂 In_2O_3 传感器在 240℃ 下对 100 ppm 不同测试气体的响应

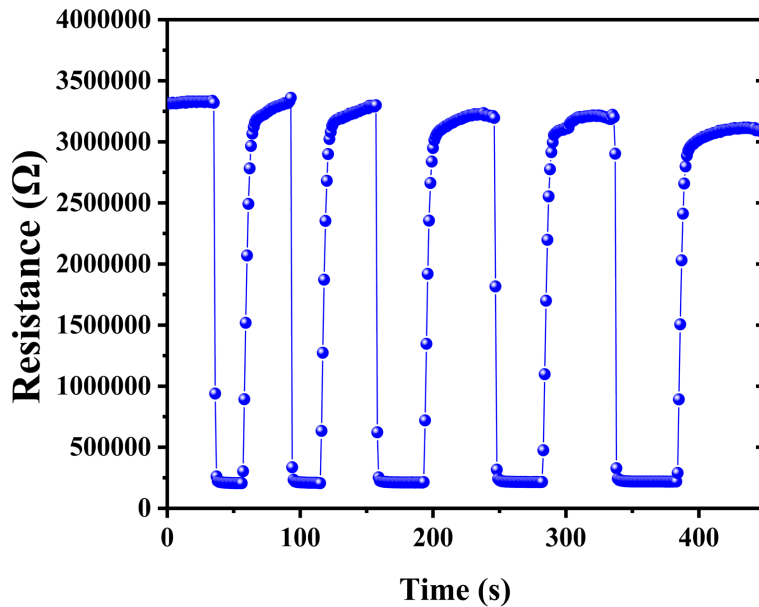


Figure 7. Repetitive testing of 3% Ce-doped In_2O_3 sensor for 100 ppm acetone detection at 240°C

图 7. 基于 3% Ce 掺杂 In_2O_3 传感器在 240℃ 下对 100 ppm 丙酮的重复性测试

度的升高响应逐渐降低。这是因为，由于工作温度较低，气体分子的化学活性较弱，同时扩散速率较慢，因此导致气体分子无法充分与敏感材料发生反应。随着温度升高，气体分子能够克服温度升高引起的表面反应势垒，传感器的响应随之提高。而当工作温度过高时，高温加速了气体分子的脱附，导致待测气体吸附困难，最终造成传感器的响应下降。

为了深入探究气体传感器的选择性特性，本研究在 240°C 条件下对纯 In_2O_3 气体传感器以及 3% mol Ce 掺杂的 In_2O_3 气体传感器进行了详尽的测试，目标对象为 100 ppm 的多种挥发性有机化合物气体，涵盖了丙酮、乙醇、甲醛、二甲苯、甲苯和氨水。测试结果如图 3~7 所示，从图中可以清晰地观察到， In_2O_3 材料对丙酮的响应最为显著，其响应值高达 50.58，这一数值远超过其他测试气体，如乙醇(35.57)、甲醛(9.17)、二甲苯(3.47)、甲苯(3.42)和氨水(5.12)。

稳定性是气体传感器可以长期工作的重要指标，因此本实验通过在 240°C 下，测试传感器对 100 ppm 丙酮的响重复性响应来进行验证。图 7 为 3% Ce 掺杂 In_2O_3 传感器的重复性测试曲线，可以看到，在三个连续的测试周期内，传感器的响应值都高度稳定，表现了十分出色的重复性。

5. 气敏机理分析

金属氧化物半导体气体传感器的传感机理已经得到深入探究，其中表面吸附氧理论和气体接触解离过程被广泛认可[11]。本章以“气体吸附与解吸反应”为视角，进一步探讨了金属氧化物半导体的潜在气敏机制。

该机制可概括为三个阶段。首先是氧气在金属氧化物表面的吸附阶段。以典型的 n 型金属氧化物半导体 In_2O_3 为例，当传感材料暴露于空气中的氧气时，其表面会发生氧气的物理和化学吸附，形成不同的氧物种(如 O_2^- , O^- , O^{2-})。在此过程中，吸附的氧会从材料的导带中捕获电子，形成电子耗尽层，进而增强了气体敏感度。同时，Ce 离子的催化作用加速了化学吸附氧的生成，进一步剥夺了导带中的电子，导致耗尽层扩展。耗尽层的增宽形成了阻碍电子流动的屏障，显著提高了材料的电阻。

第二阶段是敏感气体与气体传感器的反应阶段。当传感器接触到丙酮气体时，丙酮分子会与表面的氧阴离子发生反应，释放自由电子回到传感材料中，从而降低 In_2O_3 和 Ce- In_2O_3 纳米复合材料的电阻。

最后是脱附阶段。当气体传感器从丙酮气体环境中移出，重新暴露于空气中时，丙酮分子逐渐解吸，金属氧化物再次与空气中的氧气接触，恢复到初始状态，准备进行新一轮的吸附过程。在重新暴露于空气中后，氧分子能够更强烈地化学吸附在材料表面，形成更厚的耗尽区，有助于缩短传感器的恢复时间[12]。

通过对这三个阶段的深入剖析，我们更加清晰地理解了金属氧化物半导体气体传感器的传感机理，为进一步优化其性能提供了理论依据。

6. 结论

本文通过简易的水热法成功合成了纯 In_2O_3 以及不同摩尔比例 Ce 掺杂的 In_2O_3 纳米材料，并以此为基础构建了用于丙酮检测的纳米 In_2O_3 基气体传感器。我们利用多种技术手段对材料的结构和形貌进行了深入的探究和表征，我们观察到 Ce 掺杂改变了 In_2O_3 纳米材料的表面粗糙度，为其提供了更多的活性反应位点。同时系统评估了其气敏性能，该传感器对丙酮气体展现出优异的选择性，且在 240°C 时对 100 ppm 丙酮气体的响应达到最高值 50.58。并探讨了潜在的气敏机制。

总体而言，本章所制备的 Ce 掺杂 In_2O_3 基气体传感器展现了良好的实用性，为丙酮气体传感器的发展提供了有力支持。通过进一步优化材料制备工艺和调控掺杂比例，有望进一步提高其性能，推动其在实际应用中的广泛采用。

参考文献

- [1] Che, Y., Feng, G., Sun, T., *et al.* (2021) Excellent Gas-Sensitive Properties towards Acetone of In₂O₃ Nanowires Prepared by Electrospinning. *Colloid and Interface Science Communications*, **45**, Article ID 100508. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100508>
- [2] Yuan, K., Wang, C.Y., Zhu, L.Y., *et al.* (2020) Fabrication of a Micro-Electromechanical System-Based Acetone Gas Sensor Using CeO₂ Nanodot-Decorated WO₃ Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 14095-14104. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18863>
- [3] Cai, L., Dong, X., Wu, G., *et al.* (2022) Ultrasensitive Acetone Gas Sensor Can Distinguish the Diabetic State of People and Its High Performance Analysis by First-Principles Calculation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **351**, Article ID 130863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130863>
- [4] Song, Z., Guan, W., Zeng, J., *et al.* (2022) Pt-Sensitized In₂O₃ Nanotubes for Sensitive Acetone Monitoring. *ACS Applied Nano Materials*, **5**, 15611-15618. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03650>
- [5] Srisuvetha, V.T., Rayar, S.L. and Shanthi, G. (2020) Role of Cerium (Ce) Dopant on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of MgO Nanoparticles by Wet Chemical Route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 2799-2808. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02823-7>
- [6] Lin, Y.H., Shen, L.J., Chou, T.H., *et al.* (2021) Synthesis, Stability, and Cytotoxicity of Novel Cerium Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Journal of Cluster Science*, **32**, 405-413. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01798-4>
- [7] Chai, G., Zhang, W., Liotta, L.F., *et al.* (2021) Total Oxidation of Propane over Co₃O₄-Based Catalysts: Elucidating the Influence of Zr Dopant. *Applied Catalysis B: Environmental*, **298**, Article ID 120606. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120606>
- [8] Ma, C., Fu, J., Chen, J., *et al.* (2017) Improving the Surface Properties of CeO₂ by Dissolution of Ce³⁺ to Enhance the Performance for Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 9090-9097. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02121>
- [9] Bai, Y., Fu, H., Yang, X., *et al.* (2023) Conductometric Isopropanol Gas Sensor: Ce-Doped In₂O₃ Nanosheet-Assembled Hierarchical Microstructure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **377**, 133007. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133007>
- [10] Ren, X., Gao, Y., Zheng, L., *et al.* (2021) Oxygen Vacancy Enhancing CO₂ Electrochemical Reduction to CO on Ce-Doped ZnO Catalysts. *Surfaces and Interfaces*, **23**, Article ID 100923. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100923>
- [11] Qiao, X., Xu, Y., Yang, K., *et al.* (2020) Mo Doped BiVO₄ Gas Sensor with High Sensitivity and Selectivity towards H₂S. *Chemical Engineering Journal*, **395**, Article ID 125144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125144>
- [12] Li, Y.Y., Yue, L.J., Yue, L.H., *et al.* (2023) Metal-Organic Frameworks-Derived Hollow Nanotube La₂O₃-In₂O₃ Heterojunctions for Enhanced TEa Sensing at Low Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **378**, Article ID 133125. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133125>