

Study on Synthesis of TiO₂ Doped with Yttrium by Hydrothermal Method and the Gas Sensing Properties towards Formaldehyde*

Jinling Song^{1,2#}, Qingnan Fan¹, Zhangcai Zhou³, Ying Cai^{1,2}, Yin Zhang^{1,2}

¹School of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Inner Mongolia, Baotou

²Inner Mongolia Key Laboratory for Utilization of Bayan Obo Multi-Metallic Resources, Elected State Key Laboratory, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou

³Inner Mongolia Mengda New Energy Chemical Industry Base Development CO. LTD., Ordos
Email: #sjl2010004@imust.cn

Received: Aug. 21st, 2013; revised: Sep. 3rd, 2013; accepted: Sep. 6th, 2013

Copyright © 2013 Jinling Song et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this paper, the TiO₂ powder and TiO₂ powders doped with yttrium ion have been prepared by the sol-gel method and hydrothermal methods, and the structures of the samples have been characterized by the XRD. The results of XRD indicate that the structure of prepared TiO₂ powder is anatase and rare earth ion doping agents can restrain the growth of TiO₂ crystals. Moreover, the formaldehyde gas sensing properties of the prepared samples have been measured by the gas sensing instrument. The results show that the TiO₂ doped with Y and prepared by hydrothermal method (TiO₂:Y-HT) exhibits better sensitivity towards formaldehyde. The concentration-sensitivity, response-recovery time and temperature-sensitivity of TiO₂:Y-HT have been furthermore studied. The results indicate that the best operation temperature is 250°C, the sensitivity increases with the increasing of formaldehyde concentration, the response time is about 30 s, and the recovery time is about 35 s.

Keywords: Hydrothermal method; TiO₂; TiO₂:Y; XRD; Gas Sensing Properties

水热法制备掺杂钇的二氧化钛及其对甲醛气敏性能研究*

宋金玲^{1,2#}, 凡庆南¹, 周长才³, 蔡颖^{1,2}, 张胤^{1,2}

¹内蒙古科技大学稀土学院, 包头

²内蒙古科技大学, 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 省部共建国家重点实验室培养基地, 包头

³内蒙古中煤蒙大新能源化工基地开发有限公司, 鄂尔多斯

Email: #sjl2010004@imust.cn

收稿日期: 2013年8月21日; 修回日期: 2013年9月3日; 录用日期: 2013年9月6日

摘要: 本文首先通过溶胶-凝胶法和水热法制备了 TiO₂ 粉末和掺杂稀土离子 Y 的 TiO₂ 粉末, 并通过 X-射线衍射谱(XRD)对制备的样品结构进行了表征, 结果表明, 制备的 TiO₂ 粉末为锐钛矿结构; 稀土离子的掺杂抑制了 TiO₂ 晶粒生长。其次通过气敏测试仪测试所制备的样品对甲醛的气敏性, 结果发现水热法制备的掺杂 Y 的 TiO₂(TiO₂:Y-HT)对甲醛有较高的灵敏性。并进一步研究了该样品对甲醛浓度的敏感性、响应-恢复时间以及在不同温度下的敏感性, 结果显示, 最佳操作温度为 250°C, 随着浓度的增加呈现增加的趋势, 响应时间约为 30 s, 恢复时间约为 35 s。

关键词: 水热法; TiO₂; TiO₂:Y; XRD; 气敏性能

*基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY13141); 内蒙古科技大学创新基金(81111508, 81111509)。

#通讯作者。

1. 引言

二氧化钛(TiO_2)独特的结构和合适的禁带宽度(3.0~3.2 eV)使得其具有优异的光、电和高的物理化学稳定性而被广泛用作光催化剂、气体传感器和太阳能电池材料^[1]。稀土元素独特的 4f 电子构型使其具有复杂而丰富的能级结构和化学物理特性,因而在催化、电学和光学等领域得到广泛的应用,被誉为新材料的宝库^[2]。采用适当的方法将稀土元素掺杂到半导体材料中必将产生许多新的功能特性。稀土元素作为催化剂的掺杂剂可以促进、提高甚至可以增加主体催化剂的活性、选择性和稳定性。实验证明在气体传感器方面,稀土元素不仅可以作为气敏材料的主体成分^[3,4]而且可以作为气敏材料的掺杂剂^[5-7]来改善和提高气敏性能。近年来,随着新型室内装修材料、家具、化纤地毯等消费品的生产和使用,甲醛已成为广泛的污染物,不可避免地渗入人们的生活中危害着人们的身体健康。因此对甲醛简易、快速的测定,成为一个与人们生活密切相关的课题。另外,由于溶胶-凝胶法可以在低温下制备高纯度、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分的 TiO_2 ^[8,9]。水热法^[10,11]因其操作简单、制备纳米材料的质量和数量易控制、无环境污染、能耗低等优点,而被广泛采用。基于此,本文拟选用 TiO_2 为基体材料,选用不同的方法制备稀土离子钇掺杂以制得对甲醛灵敏度高的气敏材料,关于这方面的报道较少。

因此,本文首先通过溶胶-凝胶法和水热法制备了 TiO_2 粉末和掺杂稀土离子 Y 的 TiO_2 粉末,并通过 X-射线衍射谱(XRD)对制备的样品结构进行了表征,结果表明,制备的 TiO_2 粉末为锐钛矿结构;稀土离子的掺杂抑制了 TiO_2 晶粒生长。其次通过气敏测试仪测试所制备的样品对甲醛的气敏性,结果发现由水热法制备的掺杂 Y 的 $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2:\text{Y-HT})$ 对甲醛有较高的灵敏性。并进一步研究了该样品对甲醛浓度的敏感性、响应-恢复时间以及在不同温度下的敏感性,结果显示,最佳操作温度为 250℃,随着浓度的增加呈现增加的趋势,响应时间约为 30 s,恢复时间约为 35 s。

2. 实验部分

2.1. 材料与试剂

钛酸丁酯又名钛酸四正丁酯($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$),

化学纯,天津市光复精细化工研究所;硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,山东鱼台清达精细化工厂;浓硝酸(HNO_3),分析纯,天津市翔宇化工工贸有限责任公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;甲醛(HCHO),天津市永大化学试剂有限公司。

2.2. 实验设备与分析仪器

DHG-9070A 电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;AUY120 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;予华 SZCL-2 型数显智能控温磁力搅器,巩义市予华仪器有限责任公司;KM-DI-30 实验室超纯水机,北京康铭泰克科技发展有限公司;HHS 型电热恒温水浴炉,天津市华北实验仪器有限公司;水银温度计,广州禄源化玻仪器有限公司;XL-1 型马弗炉,鹤壁市天冠仪器仪表有限公司;高压水热反应釜,四氟乙烯做衬底 50mL,烟台松岭化工设备有限公司。

Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪(X-Ray Powder Diffraction, XRD),德国;TS60 台式气敏元件老化仪,郑州炜盛电子科技有限公司;WS-30A 气敏元件测试仪,郑州炜盛电子科技有限公司。

2.3. 实验方法

将 10 ml 钛酸四丁酯缓慢滴加到 24 ml 在磁力加热搅拌器上搅拌的无水乙醇中,得到黄色透明溶液,为组分 A;将 20 ml 无水乙醇、一定量的水和 1.6 ml 浓硝酸混合搅拌 10 min,形成无色的透明溶液,为组分 B;10 min 后将组分 B 缓慢滴入到组分 A 中(搅拌中滴入),得到浅黄色的透明溶液,滴入后继续搅拌 1 h,于一定温度的恒温水浴锅中陈化形成凝胶,随后将其放入 60℃ 的恒温水浴锅中加热干燥;将烘干的固体研磨成粉状,放入烧结炉中于 500℃ 焙烧 2 h,自然冷却,得到的粉末进行表征,此样为溶胶-凝胶制得的二氧化钛,记为 $\text{TiO}_2\text{-SG}$ 。

在上述的实验条件下,在组分 B 中原位掺杂 3 wt% 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,其余的步骤与上述步骤相同,制得的样品进行表征测试,此样为溶胶-凝胶制得的掺杂钇的二氧化钛,记为 $\text{TiO}_2:\text{Y-SG}$ 。

称取 1g $\text{TiO}_2\text{-SG}$ 于高压水热反应釜(50 ml)中,加

入 10 mol/L NaOH 40 ml 后, 搅拌均匀后, 在 160°C 下反应 12 h, 取样水洗并干燥。将烘干的固体粉末, 放入烧结炉中于 500°C 焙烧 2 h, 自然冷却, 得到的粉末进行表征, 此样为水热法制得的二氧化钛, 记为 TiO₂-HT。与上述步骤相同, 加入 3 wt% 的 Y(NO₃)₃·6H₂O, 制得的样记为 TiO₂-Y-HT。

将上述制得的材料与水混合并研磨, 然后涂覆于陶瓷管上, 静置晾干, 在 600°C 下焙烧 1 h, 加装电阻丝并将其焊接到基座上, 在老化台上老化 168 h, 随后进行气敏性能的测试。采用电阻敏感变化的比值 S_R 作为敏感值: $S_R = R_a/R_g$, 其中 S_R 表示元件对气体的电阻敏感程度, R_a 表示在一定温度的洁净空气氛围下元件的电阻值, R_g 表示在同温度的洁净空气中注入一定量待测气体并混合均匀后元件的电阻值。

使用德国 Bruker D8 ADVANCE X-射线衍射仪测定样品晶相结构, 管压: 40kV, 管流: 100 mA, CuK_α ($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描速率 4°/min。气敏性能测试采用郑州炜盛电子科技有限公司生产的 WS-30A 气敏元件测试仪, 测试电压: 5 V。

3. 结果与讨论

3.1. TiO₂ 及稀土掺杂的 TiO₂ 的结构表征

按照上述实验步骤制得的粉末进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。经过与标准 TiO₂ 的 PDF 卡片对比, 均与 TiO₂ 的 JCPDS 标准卡片(PDF#21-1272)的峰形吻合, 可以得出本实验制备的样品为纯锐钛矿 TiO₂。位于 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、55.1°、62.7°、68.8°、70.3°和 75.0°处的峰分别对应于 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面。在此基础上, 将 Y(NO₃)₃ 通过原位掺杂在组分 B 中制备稀土掺杂的 TiO₂, 稀土元素和 TiO₂ 的质量比为 3.0%。将制得的样品通过 XRD 表征, 从图 1 中可以看出稀土掺杂的 TiO₂ 的晶形结构与纯 TiO₂ 相似, 稀土离子的掺杂使得 TiO₂ 峰的位置都向 2θ 小角度方向发生了移动, 并且出现了峰的宽化, 这一方面表明稀土离子掺杂扩大了 TiO₂ 的晶胞空间, 使稀土离子取代 Ti⁴⁺ 离子进入晶格成为可能; 另一方面, XRD 衍射峰的宽化和峰的钝化意味着稀土离子的掺杂抑制了 TiO₂ 晶粒的生长, 这个结论与文献报道^[12]相符。

由图 1 可知凝胶-溶胶再水热处理制得的纯

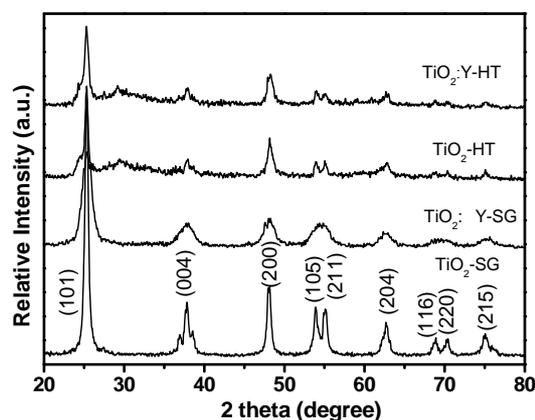


Figure 1. The XRD patterns of pure TiO₂ and TiO₂:Y prepared by sol-gel method and hydrothermal method

图 1. 由水热法和溶胶-凝胶法制得的纯 TiO₂ 及 TiO₂:Y 的 XRD 衍射图

TiO₂(TiO₂-HT)及 TiO₂:Y(TiO₂:Y-HT)仍为锐钛矿结构, 但相比溶胶凝胶制得的纯 TiO₂ 样品的峰强度减弱且宽化。这说明了经水热处理后, 使晶粒得到了细化。

3.2. TiO₂ 及稀土掺杂的 TiO₂ 对甲醛的敏感性

将上述通过不同方法制得的 TiO₂ 及 TiO₂:Y 四种样品均匀涂覆于陶瓷管上, 焙烧后焊接到基座上在老化台上老化一周后, 在气敏测试台上进行气敏性能的测试, 加热电压为 5 V, 甲醛的浓度为 100 ppm, 测试结果如图 2 所示。从图中可以看出, 样品对甲醛气体的灵敏度是不同的, 溶胶凝胶法制得的纯 TiO₂ 的灵敏度最差, 溶胶凝胶法制得的 TiO₂:Y 和水热法制得的 TiO₂ 具有较高的灵敏度, 且数值相近, 而由水热法制得的 TiO₂:Y 具有最好的敏感性能, 其灵敏度明显高于其他三种样品。

TiO₂ 半导体气敏材料, 属于 N 型半导体, 在一定温度下吸附空气中的氧, 形成吸附氧负离子, 使半导体中的电子密度减少, 从而使其电阻值增加。当遇到还原性气体(如甲醛、甲苯、丙酮等)时, 预吸附的氧就与还原性气体在材料表面发生反应, 移走一个电子释放回导带, 使得 TiO₂ 材料电导升高, 起到传感的作用。当切换到空气气氛中, TiO₂ 又会自动恢复氧的负离子吸附, 使电阻值升高到初始状态。这就是 TiO₂ 气敏元件检测还原性气体的基本原理^[13]。所以, 氧气和还原性气体的吸脱附直接影响到材料对气体的敏感性和响应性, 如通过表面酸碱度的改变、表面形貌、材料尺寸、掺杂等手段均可以改变其传感性能。因此,

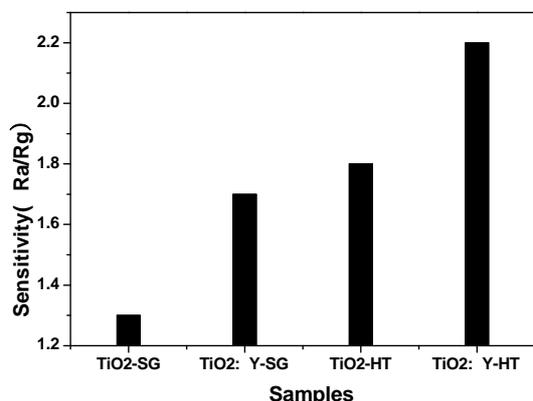


Figure 2. The sensing properties of TiO₂ powder and TiO₂:Y powders prepared by sol-gel method and hydrothermal method towards 100 ppm formaldehyde

图2. 由水热法和溶胶-凝胶法制得的纯TiO₂及TiO₂:Y粉末对100 ppm 甲醛的敏感性

水热法制备的掺杂钇的二氧化钛对甲醛的灵敏性优于其他三种样品,可能是一方面由于掺杂的Y导致基体表面产生更多的缺陷,这些缺陷有助于氧的吸附,另一方面通过溶胶凝胶制备的二氧化钛进一步通过水热处理可使其晶粒细化,从而增加了对氧的吸附,因此导带会吸收更多的电子而使电阻增加,反应消耗的还原性气体量也越多,从而提高了对气体的敏感性。

3.3. TiO₂:Y-HT 对甲醛的敏感性

由于水热法制得的掺杂钇的 TiO₂(TiO₂:Y-HT)在所制得的样品中对甲醛具有相对高的敏感性,所以我们对样品进行了详细的考察,如温度-灵敏度,浓度-灵敏度以及响应恢复时间。通过改变加热电压来调节气敏元件的温度,进而可得到气敏传感器的温度-灵敏度关系。图3即为 TiO₂:Y-HT 材料对 100 ppm 的甲醛气体的温度-灵敏度曲线。从图中可以看出,元件对甲醛的灵敏度随着温度的升高呈现下降的趋势。当温度约为 250℃时, TiO₂:Y-HT 对 100 ppm 甲醛的灵敏度最高,可达到 2.6 左右。当温度低于 250℃时,几乎没有响应。因此,后续的测试温度选定在 250℃。

图4为 TiO₂:Y-HT 样品在 250℃时对甲醛浓度分别为 20 ppm、40 ppm、60 ppm、80 ppm、100 ppm 时的气体浓度-灵敏度曲线,从图中可以看出,随着气体浓度增加, TiO₂:Y-HT 样品对甲醛气体的灵敏度呈现升高的趋势。

图5是 TiO₂:Y-HT 材料在 250℃时对 100 ppm 的

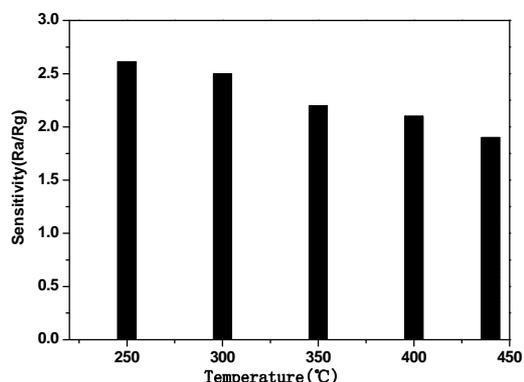


Figure 3. Temperature-sensitivity curve of TiO₂:Y-HT towards 100 ppm formaldehyde

图3. TiO₂:Y-HT 对 100 ppm 甲醛的温度-灵敏度曲线

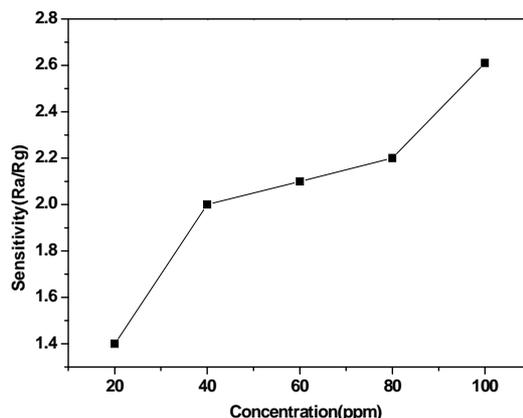


Figure 4. Concentration-sensitivity curve of TiO₂:Y-HT towards formaldehyde at 250°C

图4. TiO₂:Y-HT 250℃对甲醛的浓度-灵敏度曲线

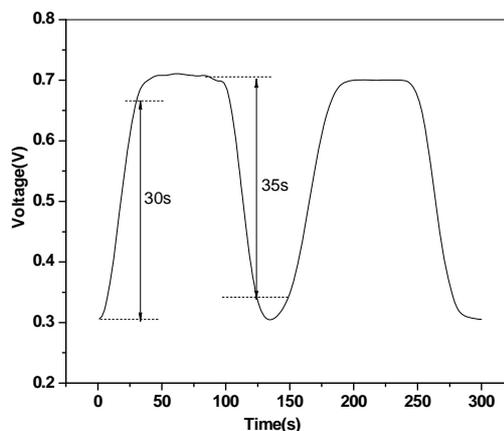


Figure 5. Response-recovery curve of TiO₂:Ce towards 100 ppm formaldehyde at 250°C

图5. TiO₂:Y-HT 250℃对 100 ppm 甲醛的响应-恢复曲线

甲醛的响应-恢复曲线。定义元件的响应时间为从响应开始到达到 90% 稳定态的时间,恢复时间为从恢复开始到达到恢复 90% 稳定态的时间。从图中可以得出

TiO₂:Y-HT 样品对甲醛的响应时间为 30 s, 恢复时间为 35 s。并且从图中可看出, 此材料具有较好的重复性和稳定性。

参考文献 (References)

- [1] Chen, X.B. and Mao S.S. (2007) Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959.
- [2] 李建宇 (2003) 稀土发光材料及其应用. 化学工业出版社, 北京, 1-2.
- [3] Niu, X.S., Du, W.M. and Du, W.P. (2004) Preparation, characterization and gas-sensing properties of rare earth mixed oxides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**, 399-404.
- [4] Liao, L., Mai, H.X., Yuan Q, et al. (2008) Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 9061-9065.
- [5] Neri, G., Bonavita, A., Rizzo, G., et al. (2005) A study of the catalytic activity and sensitivity to different alcohols of CeO₂-Fe₂O₃ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **111-112**, 78-83.
- [6] Van Hieu, N., Kim, H.-R., Ju, B.-K., et al. (2008) Enhanced performance of SnO₂ nanowires ethanol sensor by functionalizing with La₂O₃. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **133**, 228-234.
- [7] Niu, X.S., Zhong, H.X., Wang, X.J., et al. (2006) Sensing properties of rare earth oxide doped In₂O₃ by a sol-gel method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **115**, 434-438.
- [8] 朱洪法, 张利, 姚文清 (1999) 溶胶-凝胶法制备薄膜型 TiO₂. *催化学报*, **20**, 362-364.
- [9] Sonawane, R.S., Hegde, S.G. and Dongare, M.K. (2002) Preparation of titanium(IV) oxide thin film photo catalyst by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 744-750.
- [10] 李玮捷, 石士考 (2000) Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉的制备方法及其性质研究进展. *稀土*, **5**, 60-63.
- [11] 田俐, 陈稳纯, 陈琳, 等 (2009) 水热法合成氢氧化钇纳米管. *无机材料学报*, **24**, 335-339.
- [12] 夏畅斌, 张玲, 吴道新, 等 (2008) 掺钇 TiO₂ 太阳光催化降解活性橙 4 的研究. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, **23**, 99-102.
- [13] Hu, P.G., Du, G.J., Zhou, W.J., et al. (2010) Enhancement of ethanol vapor sensing of TiO₂ nanobelts by surface engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 3263-3269.