

Ce 掺杂 NiO 纳米材料的制备及其气敏性能研究

张 敏¹ 李晓丹² 毛永强^{1,3} 李 娜³

(1. 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁工程技术大学安全科学与工程学院, 阜新 123000;
2. 辽宁工程技术大学矿业学院, 阜新 123000; 3. 辽宁工程技术大学理学院, 阜新 123000)

摘 要 以硫酸镍、硝酸铈和氢氧化钠为原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 先通过化学沉淀反应, 再经过高温煅烧得到 Ce 掺杂 NiO 纳米材料, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对所得材料进行表征与分析。将所得 Ce 掺杂 NiO 纳米材料制成气敏元件, 测试其对乙醇气体的敏感性能。结果表明: 当 Ce 掺杂量为 3% (质量分数) 时, NiO 纳米材料对乙醇气体具有较好的气敏响应性能; 在工作温度为 300℃ 时, 该 Ce 掺杂 NiO 纳米材料对 5×10^{-6} 乙醇的灵敏度可达到 2.20, 响应时间小于 20s。

关键词 化学沉淀法, Ce 掺杂 NiO, 乙醇, 气敏性能

Preparation and gas sensing property of Ce-doped NiO nanomaterial

Zhang Min¹ Li Xiaodan² Mao Yongqiang^{1,3} Li Na³

(1. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000;
2. College of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000;
3. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000)

Abstract Using $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as primary materials and PVP as a surfactant, Ce-doped NiO nanomaterial was successfully synthesized through chemical deposition reaction combined with subsequent calcination process. The structure and morphology of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). To demonstrate the usage of Ce-doped NiO nanomaterial, gas sensor was fabricated and investigated for ethanol detection. The results showed that 3% Ce-doped NiO nanomaterials exhibited good gas sensing properties to ethanol. When the sensor based on 3% Ce-doped NiO nanomaterials was exposed to 5×10^{-6} ethanol, the sensitivity can reach to 2.20 at 250℃, and the response time was less than 20s.

Key words chemical deposition reaction, Ce-doped NiO, ethanol, gas sensing property

近年来, 用于检测有毒和有害气体的半导体氧化物气敏传感器因具有灵敏度高、响应和恢复快、稳定性好以及成本低等优点得到了广泛应用。常见的半导体氧化物有 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 和 WO_3 等^[1-4]。而 NiO 作为一种重要的 P 型半导体材料, 禁带宽度为 3.8eV, 因其具有优异的稳定性、磁性、催化和电学性能, 已经被广泛用于光催化、燃料电池、染料敏化电池、磁性材料、陶瓷材料、电化学传感器和气敏传感器等领域^[5-11]。

纯相 NiO 虽然结构稳定, 但存在工作温度高、选择性低、稳定性差等缺点, 因而常通过改变形貌或掺杂来提高其气敏性能。Wang 等^[12]在玻璃基底上

制备了二维颗粒状 NiO 薄膜, 对 30×10^{-6} 氨气灵敏度可达 18%, 响应时间为 27s。Li 等^[13]采用模板法制备了 NiO 纳米片组装而成的空心微球, 在 220℃ 工作温度条件下, 对 50×10^{-6} 异丙醇、丙酮、甲醇、乙醇和甲醛等挥发性有机物的灵敏度分别为 11.3、9.9、8.2、7.7 和 5.0。Feng 等^[14]采用静电纺丝法制备 W 掺杂 NiO 纳米管, 在 375℃ 工作温度条件下, 对 200×10^{-6} 二甲苯灵敏度高达 8.74, 约为纯 NiO 纳米管的 3.3 倍。阚侃等^[15]采用低温沉淀法合成了表面具有纳米级孔道的 MnO_2/NiO 纳米复合微球, 室温条件下对 100×10^{-6} 的 NO_x 气体灵敏度达 36%, 响应时间为 11s。

本研究以硫酸镍、硝酸铈和氢氧化钠为原料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂,先采用简便的化学沉淀法,再通过高温煅烧得到 Ce 掺杂 NiO 纳米材料。将所得 Ce 掺杂 NiO 纳米材料制成气敏元件,考察该纳米材料对乙醇的气敏性能,并对相关气敏机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市大茂化学试剂厂;硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),天津市光复科技发展有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),阿法埃莎(天津)化学有限公司;所用化学试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2A 型),河南巩义市予华仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6050 型),上海申贤恒温设备厂;离心机(L-530 型),湖南湘仪离心机仪器有限公司;智能气敏分析系统(CGS-1TP 型),北京艾利特科技有限公司;开启式真空管式炉(OTF-1200X 型),合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的制备

称取 0.53g 硫酸镍、0.33g PVP 和适量硝酸铈加入 100mL 蒸馏水中,磁力搅拌 30min;然后加入 10mL 0.1mol/L NaOH 溶液,磁力搅拌反应 10min。将反应后沉淀用蒸馏水和无水乙醇分别离心、洗涤、分离数次,60℃下烘干得到 Ce 掺杂 Ni(OH)₂ 粉末。将所得粉末置于管式炉中,空气气氛下 400℃焙烧 2h,得到 Ce 掺杂 NiO 纳米材料。

1.3 材料的表征

采用 X-射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的晶体结构进行分析;采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的形貌进行观察。取适当样品加入到 1.0mL 乙醇中,超声分散 20min 配制成悬浊液。

1.4 气敏性测试

将悬浊液涂抹在极间距为 50μm 的氧化铝叉指金电极上,干燥后制得气敏元件。用微型进样器向气室中注入不同浓度的乙醇气体,然后通入空气排除气体,用在线检测软件记录气体在吸附和脱附过程中电阻的变化。灵敏度定义为 $S = R_a / R_g$,其中, R_a 为元件在空气中的电阻值, R_g 为元件在一定浓

度待测气体中的电阻值。响应时间为元件在一定浓度待测气体中达到最大灵敏度 90%所需要的时间。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 TEM 分析

图 1 为 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 XRD 谱图。由图可知, $2\theta = 37.2^\circ$ 、 43.3° 、 62.9° 、 75.4° 和 79.4° 处出现的衍射峰,分别对应立方相 NiO 标准谱图(JCPDS 47-1049)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面衍射峰;Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 XRD 谱图中没有出现 CeO_2 的特征衍射峰,这可能是由于 Ce^{4+} 取代 NiO 中的 Ni^{2+} ,并没有改变 NiO 的晶体结构,因此,所得样品仍为立方相 NiO。

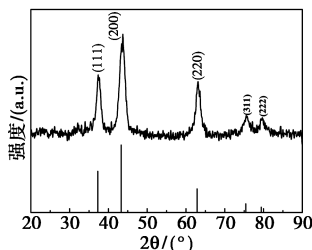


图 1 纯 NiO 和 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 XRD 谱图

图 2 是 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 TEM 图片。由图可知,所得样品由大小较为均匀的球形颗粒组成,平均粒径约为 8.6nm,但存在一定的团聚现象。在观察形貌过程中,选取一点进行能谱分析(EDX),结果如图 3 所示。由图可知,样品由 Ni、O、Ce 和 Cu(Cu 来源于铜网微栅碳膜)等元素组成,其中 Ni 和 O 的原子比约为 1:1.04,接近理想化学

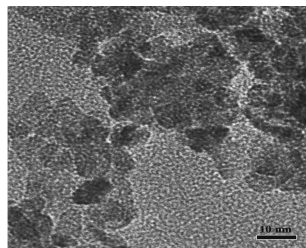


图 2 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 TEM 图

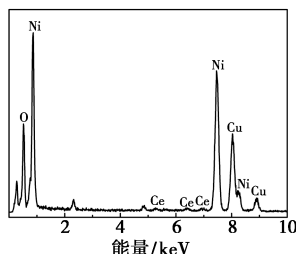


图 3 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的 EDX 谱图

计量比的 NiO;Ce 元素峰的出现表明 Ce 掺杂在 NiO 中。结合 XRD 和 EDX 分析,进一步证明所得样品为 Ce 掺杂 NiO 纳米材料。

2.2 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的气敏性能分析

当气敏元件处于工作温度 250℃ 时,分别对 50×10^{-6} 的乙醇、甲醇、丙酮、甲醛和乙醚进行气敏测试,结果如图 4 所示。由图可知,气敏元件对乙醇的灵敏度最高,说明 Ce 掺杂 NiO 气敏元件对乙醇具有较好的选择性,能有效实现痕量乙醇气体的准确检测。

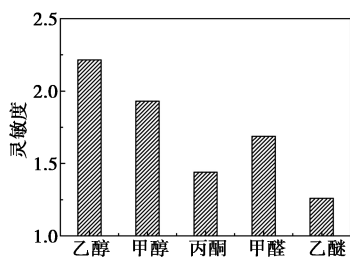


图 4 气敏元件在 250℃ 对不同气体的灵敏度示意图

图 5 为不同工作温度下,纯 NiO 和不同 Ce 掺杂量 NiO 气敏元件对 5×10^{-6} 乙醇的灵敏度曲线。由图可知,随着工作温度的升高,纯 NiO 和不同 Ce 掺杂量 NiO 气敏元件对乙醇的灵敏度呈先增大后减小的趋势,并分别在 300 和 250℃ 时达到最大值。在同一工作温度下,随着 Ce 掺杂量的增加,气敏元件对乙醇的灵敏度明显提高,当 Ce 掺杂量为 3% (wt, 质量分数,下同) 时,灵敏度达到最大值;但 Ce 掺杂量继续增大,气敏元件对乙醇的灵敏度反而降低。在最佳工作温度 250℃ 下,Ce 掺杂量为 3% 的 NiO 气敏元件对乙醇灵敏度为 2.20,约为纯 NiO 气敏元件对乙醇灵敏度(1.63)的 1.35 倍。因此,Ce 掺杂不仅降低了 NiO 气敏元件的最佳工作温度,也明显提高了 NiO 气敏元件对乙醇的灵敏度。

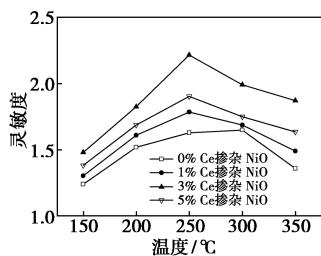


图 5 不同工作温度下气敏元件对 50×10^{-6} 乙醇气体的灵敏度反应曲线图

图 6 为最佳工作温度 250℃ 下,Ce 掺杂 NiO 气敏元件对不同浓度乙醇的响应-恢复曲线。由图可知,当一定浓度乙醇注入时,气敏元件的电阻值迅速

上升,并达到平衡;当乙醇气体被抽出后,电阻值急剧下降并恢复到初始值;气敏元件对不同浓度的乙醇气体,响应时间均 20s 之内,恢复时间也不超过 30s。气敏元件对乙醇的灵敏度随乙醇浓度的增加而增加,对浓度为 5、10、20、30、40 和 50×10^{-6} 的乙醇灵敏度分别为 2.20、2.62、3.40、4.22、4.90 和 5.61。以上结果表明,Ce 掺杂 NiO 气敏元件对乙醇具有良好的响应恢复特性和较高的灵敏度。

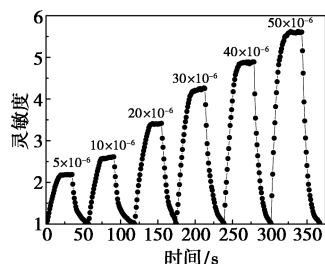


图 6 气敏元件在 250℃ 对不同浓度乙醇的响应-恢复曲线图

2.3 Ce 掺杂 NiO 纳米材料的气敏机理分析

NiO 属于典型的 P 型半导体氧化物,导电载流子为空穴。当 NiO 气敏元件置于空气中, O_2 吸附在 NiO 表面并捕获电子,形成 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} 和空穴,使 NiO 内空穴载流子浓度增大,电阻值下降。当 NiO 气敏元件置于乙醇等还原性气体中时,乙醇被吸附在 NiO 表面并与其表面的氧负离子反应产生 CO_2 、 H_2O ,从而使 NiO 内空穴载流子浓度降低,电阻值增加。

当 NiO 气敏元件中掺杂适量 Ce 后, Ce^{4+} 取代 NiO 中的部分 Ni^{2+} ,NiO 表面形成更多的氧负离子,且为反应提供更多的催化活性中心,从而加速乙醇气体与负氧离子的反应,使 NiO 内空穴载流子浓度降低,电阻值增加,导致气敏元件对乙醇的灵敏度增大^[16]。

3 结论

先后利用化学沉淀法和高温煅烧法,制备颗粒状 Ce 掺杂 NiO 纳米材料。其中 Ce 掺杂量为 3% 时,NiO 气敏元件对乙醇的气敏性能最好。在工作温度为 250℃ 时,Ce 掺杂 NiO 气敏元件对乙醇具有优良的选择性、较高的灵敏度和较快的响应恢复特性。因此,Ce 掺杂 NiO 纳米材料是一种很有前途的乙醇气敏材料。

参考文献

- [1] Zhang J, Wang S, Xu M, et al. Polypyrrole-coated SnO_2 hollow

- spheres and their application for ammonia sensor[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(5): 1662-1665.
- [2] Zhang W H, Zhang W D, Chen L Y. Highly sensitive detection of explosive triacetone triperoxide by an In_2O_3 sensor[J]. Nanotechnology, 2010, 21(31): 2534-2538.
- [3] Kim K, Song Y W, Chang S, et al. Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(4): 1190-1193.
- [4] Yan A H, Xie C S, Huang F, et al. Understanding the high sensitivity of parallel WO_3 sensor toward NO_2 gas at low temperature[J]. Advanced Materials Research, 2013, 634-638 (1): 3866-3869.
- [5] Hameed A, Gondal M A. Production of hydrogen-rich syngas using P-type NiO catalyst: a laser-based photocatalytic approach[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2005, 233(1-2): 35-41.
- [6] Fei L, Chen H Y, Wang C M, et al. A novel modified NiO cathode for molten carbonate fuel cells[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 531(1): 53-60.
- [7] Gibson E A, Smeigh A L, Le Pleux L, et al. A P-type NiO-based dye-sensitized solar cell with an open-circuit voltage of 0.35 V[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48 (24): 4402-4405.
- [8] Pappas S D, Delimitis A, Kapaklis V, et al. Natural nanomorphous Ni/NiO magnetic multilayers: structure and magnetism of the high-Ar pressure series[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(8): 6103-6107.
- [9] Dakhel A A. Dielectric relaxation behaviour of Li and La Co-doped NiO ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 4263-4268.
- [10] Qiu J D, Cui S G, Deng M Q, et al. Direct electrochemistry of myoglobin immobilized in NiO/MWNTs hybrid nanocomposite for electrocatalytic detection of hydrogen peroxide[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(9): 1651-1657.
- [11] Nalage S R, Chougule M A, Sen S, et al. Novel method for fabrication of NiO sensor for NO_2 , monitoring[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2013, 24(1): 368-375.
- [12] Wang J, Yang P, Wei X, et al. Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10 (1): 1-6.
- [13] Li Q, Chen N, Xing X, et al. NiO nanosheets assembled into hollow microspheres for highly sensitive and fast-responding VOC sensors[J]. Rsc Advances, 2015, 5(98): 80786-80792.
- [14] Feng C, Wang C, Zhang H, et al. Enhanced sensitive and selective xylene sensors using W-doped NiO nanotubes[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015, 221(12): 1475-1482.
- [15] 阙侃, 林雨斐, 王菁华, 等. MnO_2/NiO 纳米复合微球的制备及室温 NO_x 气敏性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(1): 101-107.
- [16] 王金兴, 于连香, 王浩铭, 等. Ce 掺杂 In_2O_3 纳米纤维的制备及其三乙胺气敏性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 3101-3105.

收稿日期: 2016-09-22

(上接第 232 页)

- [3] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [4] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [5] Sun H, He X, Ren J, et al. Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2007, 52 (13): 4312-4316.
- [6] Ni J, Huang Y, Gao L. A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application[J]. Journal of Power Sources, 2013, 223: 306-311.
- [7] 牛鹏星, 王艳莉, 詹亮, 等. 针状焦和沥青焦用作锂离子电池负极材料的电极性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 204-209.
- [8] Fey G T K, Lee D, Lin Y, et al. High-capacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials[J]. Synthetic Metals, 2003, 139(1): 71-80.
- [9] Gryszkin A, Zieba T, Kapelko M, et al. Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40(40): 122-127.
- [10] Li W, Chen M, Wang C. Spherical hard carbon prepared from potato starch using as anode material for Li-ion batteries[J]. Materials Letters, 2011, 65(23/24): 3368-3370.
- [11] Zhao S, Wang C, Chen M, et al. Preparation of carbon sphere from corn starch by a simple method[J]. Materials Letters, 2008, 62(19): 3322-3324.
- [12] Wang H, Zhong Y, Li Q, et al. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes[J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(10): 2420-2425.
- [13] Xue Z, Chen P, Yang Q, et al. Effects of low-temperature carbonization temperature and time on morphology of carbon particles from maize starch[J]. J Mater Sci, 2014, 49(5): 2180-2186.
- [14] 李辉, 温月芳, 杨永岗, 等. 硫酸铵/氯化铵处理对粘胶纤维热裂解行为的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(6): 20-26.

收稿日期: 2016-10-11

修稿日期: 2017-10-11