

高选择性的 In_2O_3 基热线型氢气传感器

郭雪原¹, 詹青燃¹, 金贵新², 李亚丰¹, 陈翔宇¹, 詹自力¹

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

(2. 河南汉威电子股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用反相微乳液法合成出纳米氧化铟(In_2O_3), 利用其制备出了热线型气体传感器。利用二甲基二乙氧基硅烷 (DEMS) 的化学气相沉积, 在敏感元件表面形成了一层致密的二氧化硅(SiO_2) 分子筛层, 限制了除氢气(H_2) 以外其它分子直径较大的还原性气体向气敏材料内层的扩散, 提高了该传感器对 H_2 的选择性和响应。参考元件的补偿作用降低了环境湿度的影响, 通过气敏机理模型讨论了其内在原因。该传感器具有对 H_2 较高的选择性和响应, 优良的抗环境影响能力, 以及较好的稳定性和较低的功耗。

关键词: 氧化铟; 热线型气体传感器; 选择性; 氢气

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-3010-05

氢气是一种清洁能源, 同时氢气作为一种还原剂和载气也被广泛应用于半导体制造等许多领域。但氢气也是一种爆炸性气体, 易于从管线和容器中泄漏, 对人们的生命和财产安全构成了严重威胁。因此, 对氢气做出快速、准确的在线检测和监控是十分必要的, 很多学者都在努力提高传感器对氢气的选择性^[1-3]。目前提高气体传感器选择性的有效方法主要是在气敏材料中添加催化剂^[4]或在气敏元件表面淀积一层气体过滤膜^[5,6]。

半导体金属氧化物气体传感器是应用最为广泛的一类气体传感器。但传统的半导体金属氧化物气体传感器采用的是外加热的旁热式结构, 这种结构的传感器存在功耗高, 受环境温湿度影响大等问题^[7]。热线型气体传感器采用新型的传感器结构, 能有效降低外界环境变化对传感器性能的影响, 有望解决传统半导体传感器无法解决的问题。然而热线型气体传感器对气敏材料的电学性能和气敏性能均提出了更高的要求。因此, 导致可用于热线型气体传感器的半导体金属氧化物种类不多。 In_2O_3 具有优良的气敏性能和电学性能^[8,9], 被认为是最适宜的热线型气敏材料^[10]。前期工作中研制出了三电极 In_2O_3 低功耗 H_2 传感器^[11], 通过 SiO_2 的表面改性大幅度提高了其对 H_2 的选择性和响应, 但该传感器受环境温湿度影响较大, 在一定程度上影响了传感器的应用。为了降低环境变化对 H_2 传感器

性能的影响, 对热线型 H_2 传感器进行了初步研究^[12]。

本研究利用纳米 In_2O_3 具有较高的催化活性这一特点, 研制热线型半导体金属氧化物气体传感器, 利用热线型传感器的新型结构降低外界环境变化对传感器性能的影响, 并通过气敏机理模型从理论上分析了降低环境温湿度对传感器性能影响的可能性和方法。然后通过表面修饰技术, 在敏感元件和参考元件的外表面淀积一层 SiO_2 分子筛层, 利用气体在分子筛层的选择性扩散, 控制了分子直径较大的气体在该层的扩散, 从而提高了传感器对 H_2 的选择性和响应。

1 实验

利用聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)/正庚醇/正辛烷/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的反相微乳液体系制备纳米 In_2O_3 粉体^[13]。典型合成过程中微乳液的有机相组成为 Triton 和正庚醇质量比为 3:2, Triton 和正庚醇的混合液与正辛烷的质量比为 3:2。取上述有机混合液 62.5 g 在 30 °C 恒温下滴加 0.1 mol/L $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 50 mL, 搅拌使其成为稳定的透明微乳液, 然后缓慢通入氨气, 控制溶液的 pH 值为 8.5, 得 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀。于反应后的微乳液体系中加入 80 mL 丙酮, 破坏微乳液结构, 使沉淀析出, 离心分离后, 分别用丙酮、乙醇洗涤 3 次, 再用蒸馏水洗涤多次。沉淀在 120 °C 下干燥 12 h 后放入马弗炉中 600 °C 煅烧 2 h 即得纳米 In_2O_3 粉体。

收稿日期: 2015-11-15

基金项目: 国家电子元器件专项 (2008-1436); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目 (2012-940); 河南省重点科技攻关项目 (0624220059, 14A530001)

作者简介: 郭雪原, 女, 1987 年生, 硕士生, 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001, 电话: 0371-67781236, E-mail: guoxueyuan1987@163.com

用 X 射线衍射法(Philips X'Pert diffractometer)测定材料的晶体结构, 透射电子显微镜(JEM-2000)观察 In_2O_3 粉末的形貌和粒径。传感器气敏性能测试采用 HW-03 气敏性能测试系统(河南汉威电子股份有限公司), 传感器温湿度性能测试在恒温恒湿箱中进行(上海增达环保设备有限公司)。

将 Pt 丝绕制成直径 0.4 mm 的线圈, In_2O_3 和一些掺杂剂(Pt、 CeO_2 、 Al_2O_3 等)按一定比例混合后充分研磨^[12], 加入蒸馏水调制成浓度适宜的浆料涂在 Pt 丝线圈上, 在空气中干燥后, 置于马弗炉中 600 °C 煅烧 1 h 既得热线型敏感元件, 并采用相同的方法制备参考元件。敏感元件的结构如图 1 所示。图 1 中 Pt 丝线圈即是加热电极又是检测电极, 气敏元件的工作温度由加到元件 Pt 丝线圈上的电压控制。

为了提高传感器的选择性, 对元件进行表面化学修饰, 使元件的外表面形成一层致密的 SiO_2 层。将上述气敏元件置于石英管的一端, 并将石英管放入管式炉中, 加热至 600 °C, 通入 DEMS 的饱和蒸气, DEMS 受热分解成 SiO_2 淀积在气敏元件的表面形成一层分子筛。

将敏感元件和参考元件接入图 2 所示的惠斯通电桥中既得热线型气体传感器, 通电老化 240 h 后测试

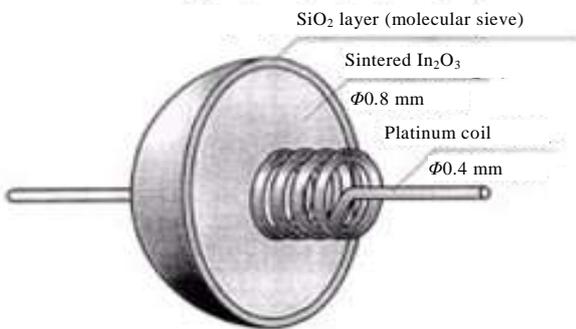


图 1 敏感元件的结构

Fig.1 Structure of the sensitive element

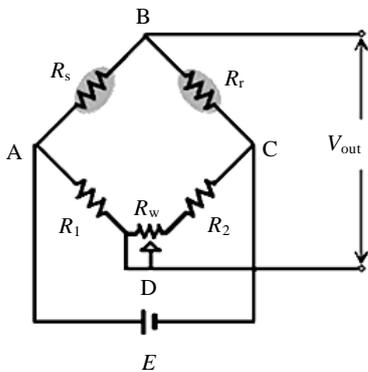


图 2 传感器测试电路

Fig.2 Measuring circuit of the gas sensor

其气敏性能。图中, R_s 和 R_r 分别为敏感元件和参考元件的阻值, R_w 为可调电阻, R_1 和 R_2 为高阻值标准电阻。传感器对目标气体的响应定义为电路中 B 与 D 两点间的电位差, 即:

$$\Delta V = V_g - V_a \tag{1}$$

式(1)中, V_g 和 V_a 分别为传感器在测试气氛中和空气中 B 和 D 两点间的输出电压值。在空气中, 调节电路中的可调电位器使电路输出的电压值为 0, 所以传感器的响应为:

$$\Delta V = V_g \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 3 为 In_2O_3 的 XRD 图谱, 图中 In_2O_3 分别在 400, 600, 800 °C 下煅烧处理 2 h。由图可见, 所制备的 In_2O_3 所有的衍射峰都与 JCPDS 06-0416 卡上标准立方结构 In_2O_3 的衍射峰一致。尖锐的衍射峰说明 In_2O_3 高度晶化, (222) 面为晶体优先生长的晶面。随煅烧温度从 400 °C 升高到 800 °C, 衍射峰高度迅速增加, 半峰宽减小, 表明随煅烧温度的升高, In_2O_3 的平均粒径迅速增加, 但晶相没有发生变化。

图 4 为 600 °C 煅烧所得 In_2O_3 的 TEM 照片。由图 4 可见, 所得的 In_2O_3 为球形, 大小均匀, 粒径分布在非常窄的范围内, 平均粒径为 8 nm。这是因为在反相微乳液体系中, 反应物 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 位于微乳液的水核中, 水核外层被表面活性剂和助表面活性剂所包裹, 化学反应被限制在水核中, 反应产物的生长受水核大小的限制, 从而使 In_2O_3 成为粒径分布很窄的球形纳米颗粒, 更为详细的分析参见文献[13]。

2.2 传感器的气敏性能

半导体气体传感器是通过气体在气敏材料表面的吸附和反应引起材料电阻变化来实现对气体的检测,

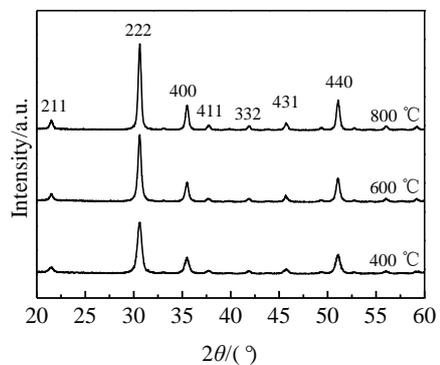


图 3 不同煅烧温度下 In_2O_3 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the In_2O_3 calcined at different temperatures

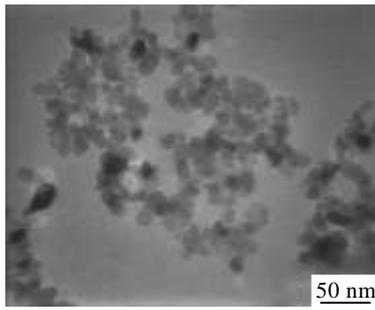


图 4 600 °C 煅烧 In₂O₃ 的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of the In₂O₃ calcined at 600 °C

虽然热线型半导体气体传感器的结构与传统的旁热式传感器的结构不同,但它们的基本气敏机理是相同的。In₂O₃ 是典型的 n 型半导体, In₂O₃ 的电导受到吸附在其表面的负氧离子(O²⁻、O⁻和 O²⁻等)浓度的控制。还原性气体(H₂、C₂H₅OH 等)与 In₂O₃ 表面吸附的负氧离子发生化学反应,引起负氧离子浓度减小,并释放出电子,从而使敏感元件材料电导增加,引起图 2 所示的桥式电路失去平衡,电路产生输出电压,达到检测目标气体的目的。

图 5 为传感器响应与表面处理时间的关系。随处理时间的增加,传感器对 0.1% H₂ 的响应迅速增加,30 min 后增加较慢,约 50 min 后基本不发生变化。对 0.1% C₂H₅OH 气体,表面处理 5 min 时,响应达到最大,5 min 后,响应单调下降。虽然随处理时间的增加,传感器对 H₂ 的选择性和响应都增加,但同时传感器的响应恢复时间也增加。所以选择表面修饰时间为 20 min。

图 6 为经表面修饰后的传感器对 H₂、CH₄、i-C₄H₁₀、CO 和 C₂H₅OH 的交叉响应。由图 6 可见,修饰后的传感器对 0.1% H₂、CH₄、i-C₄H₁₀、C₂H₅OH 的

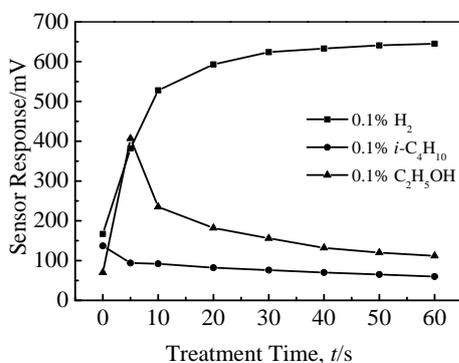


图 5 传感器响应与表面处理时间的关系

Fig.5 Dependence of the sensor response on surface treatment time

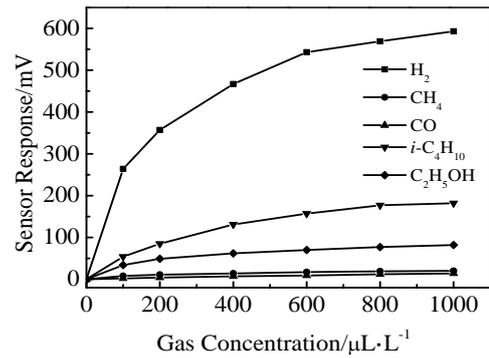


图 6 SiO₂ 修饰的传感器的交叉响应

Fig.6 Cross response of the gas sensor modified with silica

响应分别是 593、20、182 和 82 mV。由此可以看出,表面修饰显著地提高了传感器对 H₂ 的选择性,同时也使传感器对 0.1% H₂ 的响应由 167 mV 提高到了 593 mV。

H₂、H₂O、O₂、CO、CH₄、和 i-C₄H₁₀ 的分子直径分别为 0.218、0.272、0.296、0.376、0.380 和 0.5 nm^[12]。在这些气体中, H₂ 分子直径最小,很容易渗透通过 SiO₂ 分子筛层与 In₂O₃ 上吸附的负氧离子发生反应,并释放出自由电子和 H₂O 分子,使 In₂O₃ 上吸附的负氧离子浓度减小,敏感元件的电导增加,表现为传感器对 H₂ 有较好的选择性。具有较大分子直径的 O₂ 的扩散受到一定的限制,扩散速度较慢,消耗的负氧离子不能被及时补充,从而使传感器对 H₂ 响应大幅度提高,但同时也造成传感器恢复速度较慢。而 CH₄、i-C₄H₁₀ 与 H₂ 相比有着较大的分子直径,更难渗透通过 SiO₂ 分子筛层与 In₂O₃ 上吸附的负氧离子反应,因此响应较低。

环境温湿度变化引起的传统金属氧化物气体传感器信号漂移是该类传感器长期存在的问题。C. Delpha 等^[14]对费加罗(FIGARA)TGS 系列 3 种传感器湿度影响进行了研究,结果发现湿度由 18% RH 增加至 85% RH 时,传感器响应的相对误差达到了 50%。对国产传感器的研究也证明湿度变化造成传感器响应值的变化超过 1 倍^[15]。

图 7 为本实验所得的热线型气体传感器在空气中和在 0.1% H₂ 中的信号输出与环境湿度的关系,图中环境温度为 20 °C。传感器在空气中的输出值是在温度为 20 °C 和湿度为 50% RH 的环境条件下调整可调电位器,使其输出值为 0 的条件下得到的。由图 7 可见,在相对湿度 20%~30% RH 范围内变化时,传感器输出电压在空气中和在 0.1% H₂ 中都约有增加,在相对湿度 30%~60% RH 的范围内变化时,输出电压非常稳定,

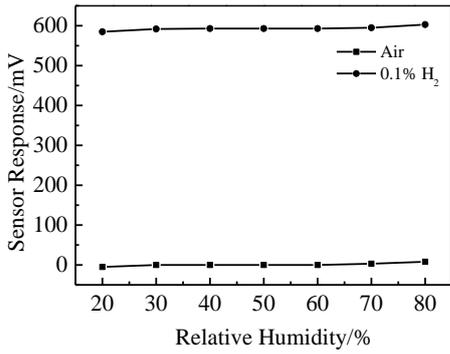


图 7 在 0.1% H_2 和在空气中传感器输出与湿度的关系
Fig.7 Dependence of the sensor response on relative humidity in 0.1% H_2 and in air

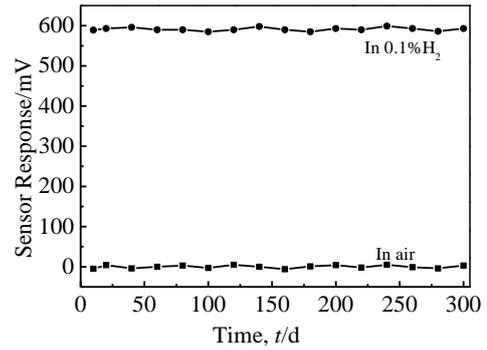


图 8 H_2 传感器长期稳定性
Fig.8 Long term stability of the H_2 gas sensor

相对湿度高于 70% RH 时，输出电压有较快增加。与 20 °C 和 50% RH 条件下传感器输出电压值进行比较，传感器在空气中的零点漂移小于 ± 10 mV，在 0.1% H_2 中湿度引起传感器信号输出相对误差也小于 $\pm 3.0\%$ 。由此可见，与传统的旁热式气体传感器比较，本研究的热线型 H_2 传感器受环境湿度影响非常小，从而使传感器的可靠性大幅度提高。其他研究者的研究结果也证明了热线型半导体金属氧化物气体传感器具有良好的抗湿性能^[16-18]。

由传感器测试电路图 2 可知，在被测气体中，传感器电路输出可表示为：

$$V_g = \left[\frac{R_1 \Delta R_r - (R_2 + R_w) \Delta R_s}{(R_s + \Delta R_s + R_r + \Delta R_r)(R_1 + R_2 + R_w)} \right] E \quad (3)$$

式(3)中， V_g 为传感器响应， R_1 和 R_2 为固定电阻阻值(2 k Ω)， R_s 、 R_r 、 ΔR_s 和 ΔR_r 分别为敏感元件和参考元件在洁净空气中的电阻阻值以及被测气体引起的元件电阻阻值的变化。为了讨论环境温湿度对传感器性能的影响，在理想条件下简化(3)式。

当 $R_w=0$ 且 $R_1=R_2$ 时，(3)式可简化为(4)式：

$$V_g = \left[\frac{\Delta R_r - \Delta R_s}{2(R_s + R_r + \Delta R_s + \Delta R_r)} \right] E \quad (4)$$

在浓度非常低的目标气体中，敏感元件和参考元件电阻变化较小，可得：

$$\Delta R_s + \Delta R_r \ll R_s + R_r$$

利用这个条件，(4)式进一步简化为(5)式：

$$V_g = \left[\frac{\Delta R_r - \Delta R_s}{2(R_s + R_r)} \right] E \quad (5)$$

对某一传感器而言， R_s 、 R_r 和 E 均为固定值，可视为常数。因此，传感器对气体的响应 V_g 与 $(\Delta R_r - \Delta R_s)$ 成正比。半导体气敏材料为多孔材料，容易吸附空气

中的水分子，吸附的水分子起到电子施主的作用^[19]，使材料的电阻减小。由于热线型气体传感器由敏感元件和参考元件组成，空气湿度增加时，水分不仅使敏感元件电阻减小，同时也使参考元件电阻减小，即 $\Delta R_s < 0$ 和 $\Delta R_r < 0$ ，由(5)式可知，湿度对传感器响应的影响被部分抵消。正是由于参考元件的补偿作用，使传感器具有优良的抗湿能力，同样道理环境温度对传感器性能的影响也得到了有效抑制。

传感器的长期稳定性如图 8 所示。在 300 d 内该传感器在空气中和在 0.1% H_2 中输出信号漂移都小于 ± 10 mV。由此可见，该传感器具有较好的稳定性。 SiO_2 表面修饰能显著提高 SnO_2 的高温热稳定性^[20]，结合本研究的讨论，认为 SiO_2 的表面修饰也起到了提高传感器稳定性的作用。原因在于一方面 SiO_2 的存在提高了材料的热稳定性，另一方面表面 SiO_2 层能够过滤有害物质保护气敏材料的内层，所以传感器表现出了优良的稳定性。

3 结 论

1) 采用反相微乳液的方法合成了纳米 In_2O_3 气敏材料，研制出了一种新型的 In_2O_3 基热线型气体传感器，并利用表面化学修饰技术，在敏感材料 In_2O_3 的表面覆盖了一层 SiO_2 膜，该层膜作为分子筛，使分子直径最小的 H_2 容易通过该层膜进入内层的反应区域，而有较大分子直径的 CH_4 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 等其他还原性气体通过该层膜的扩散受到了限制，不能或较难进入内层与 In_2O_3 上吸附的负氧离子发生化学反应，从而使该传感器对 H_2 具有非常高的选择性，同时也使该传感器对 0.1% H_2 的响应由 167 mV 提高到了 593 mV。

2) 对于热线型气体传感器，环境温湿度变化不仅影响敏感元件的电阻，同时也以相同的方式影响参考元件的电阻，因此湿度对传感器输出的影响得到了补

偿,从而使传感器表现出良好的抗环境湿度影响的能力。在相对湿度 20%~80%RH 的范围内,湿度引起的响应相对误差小于 $\pm 3\%$ 。同时热线型气体传感器的功耗较低,约为 300 mW,远低于旁热式传感器的功耗(约 700 mW),解决了传统半导体金属氧化物气体传感器长期存在的受环境温湿度影响大和功耗高的问题。

参考文献 References

- [1] Gu Haoshuang, Wang Zhao, Hu Yongming. *Sensors*[J], 2012, 12(12): 5517
- [2] Hübert T, Boon-Brett L, Black G *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2011, 157(2): 329
- [3] Liu Xifeng(刘西峰), Dong Hanpeng(董汉鹏), Xia Shanhong(夏善红). *Acta Chemica Sinica*(化学学报)[J], 2013, 71(4): 657
- [4] Liu Bin, Cai Dongping, Liu Yuan *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(9): 4758
- [5] Tournier G, Pijolat C. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2005, 106(2): 553
- [6] Hyodo T, Baba Y, Wada K *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2000, 64(1): 175
- [7] Kim H R, Haensch A, Kim I D *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2011, 21(23): 4456
- [8] Sun Xiaohong, Ji Huiming, Li Xiaolei *et al.* *Materials Letters* [J], 2014, 120: 287
- [9] Cao Jing, Dou Huimin, Zhang Hao *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2014, 198: 180
- [10] Korotcenkov G. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2007, 121(2): 664
- [11] Zhan Zili, Jiang Denggao, Xu Jiaqiang. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 90(2): 250
- [12] Zhan Zili, Jiang Denggao, Xu Jiaqiang. *Chinese Chemical Letters*[J], 2004, 15(12): 1509
- [13] Zhan Zili(詹自力), Jiang Denggao(蒋登高), Chang Jian(常剑) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 552
- [14] Delpha C, Siadat M, Lumbreras M. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1999, 59(2): 255
- [15] Li Shuping(黎淑萍), Wan Jigao(万吉高). *Precious Metal*(贵金属)[J], 1996, 17(4): 13
- [16] Zhan Zili, Lu Jianwei, Song Wenhui *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2007, 42(2): 228
- [17] Fukui K, Katsuki A. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2000, 65(1): 316
- [18] Katsuki A, Fukui K. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1998, 52(1): 30
- [19] Zhang T, Mubeen S, Myung N V *et al.* *Nanotechnology*[J], 2008, 19(33): 1
- [20] Zhan Zili(詹自力), Si Lifan(司莉粉), Li Guangwei(李广伟) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(14): 2120

Highly Selective In₂O₃-based Hot-wire Hydrogen Gas Sensor

Guo Xueyuan¹, Zhan Qingran¹, Jin Guixin², Li Yafeng¹, Chen Xiangyu¹, Zhan Zili¹

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(2. Henan Hanwei Electronics Co. Ltd, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The nanosized In₂O₃ was synthesized via a reverse microemulsion method. The hot-wire semiconductor metal oxide gas sensor was fabricated based on the In₂O₃. A dense layer of SiO₂ on the surface of the sensitive element was formed by chemical vapor deposition of diethoxydimethylsilane (DEMS). The SiO₂ functioned as a molecular sieve, and thereby the diffusion of reducing gases with large molecular diameter into sensing layer, except for H₂, was restricted, resulting in high selectivity and response to H₂. The effect of environmental humidity on the sensor response was reduced by the compensation of reference element, and the underlying reason of reduction was discussed by a gas-sensing mechanism model. Results show that the gas sensor has high selectivity and response to H₂, low ambient temperature and humidity dependence, excellent long term stability and low power consumption.

Key words: indium oxide; hot-wire gas sensor; selectivity; hydrogen

Corresponding author: Zhan Zili, Associate Professor, School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China, Tel: 0086-371-67781236, E-mail: zhanzili@zzu.edu.cn