

文章编号:1671-6833(2022)04-0104-07

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 室温氢气传感器及其优异的氢敏性能

张先乐, 刘自豪, 黄 浩, 范佳杰

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**为改善纳米 TiO<sub>2</sub> 传感器在室温下对 H<sub>2</sub> 虽有快速响应但恢复过慢的问题,引入商业纳米 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对其进行改性。分别采用压片法和阳极氧化-沉积法制备了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合压片薄膜和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,并将其应用于氢气传感器,研究了其室温氢敏性能。采用扫描电镜、X 射线衍射、比表面积测试等方法对样品进行了表征,并研究了不同电极(Ag、Pt、Pd)、不同热处理温度及不同质量分数的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对复合传感器室温氢敏性能的影响。结果表明,与纯 TiO<sub>2</sub> 传感器相比,复合传感器扩大了氢气的检测范围,室温下可检测到体积分数  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  的氢气,且恢复时间大大缩短。其中,以 Pt 为电极,经 600 ℃退火的质量分数为 20% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合传感器表现出最优的氢敏性能,在室温下对体积分数  $1 \times 10^{-6}$  H<sub>2</sub> 的响应时间为 7 s,恢复时间为 32 s。

**关键词:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; 复合氢气传感器; 室温; 恢复性能

**中图分类号:** O649.4

**文献标志码:** A

**doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2022.04.001

## 0 引言

随着氢能源研究的逐渐深入及应用的日益广泛,氢能的安全问题仍然摆在第一位。可靠的室温氢气传感器的制备和研究就是其中一项非常重要的任务。氢气传感器主要可分为半导体型<sup>[1-2]</sup>、光纤型<sup>[3]</sup>和热电型<sup>[4]</sup>传感器。其中,金属氧化物半导体型氢气传感器基本具备了成本低、寿命长等优点,应用比较广泛<sup>[1-2]</sup>。

TiO<sub>2</sub> 是一种 n 型半导体材料,由于其具有价格低廉、生物相容性好、催化活性高、无毒、耐腐蚀、稳定性好等优点,被广泛应用于光催化、光电和传感器等领域<sup>[5-7]</sup>。研究发现,不同纳米结构的 TiO<sub>2</sub> 对传感器的气敏性能有很大的影响。Varghese 等<sup>[8]</sup>制备出长度 200~400 nm、孔径 20~40 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管,在 290 ℃工作温度下,对体积分数  $1 \times 10^{-3}$  H<sub>2</sub> 的灵敏度达到了  $10^4$ ; Esfandiar 等<sup>[9]</sup>制备了 Pd/Pt 修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒/石墨烯结构的氢气传感器,在 180 ℃对 H<sub>2</sub> 的响应体积分数为  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ ,且响应时间小于 20 s。

尽管 TiO<sub>2</sub> 的纳米化研究在一定程度上已经成功降低了氢气传感器的工作温度,但仍存在室

温条件下对 H<sub>2</sub> 不响应或灵敏度不高的问题。且较高的工作温度需要有功耗较大的加热元件加热氢敏材料,从而增加了氢气传感器设计的复杂性,不利于氢敏元件的集成化设计和制备<sup>[10-11]</sup>。此外,纳米氧化物半导体材料长时间保持在较高的工作温度下会引起晶粒粗化,进而对器件稳定性造成不良影响。针对这些问题,进一步降低氢气传感器的工作温度,获得在室温条件下具有响应和恢复时间短、灵敏度高、稳定性好的高品质氢气传感器尤为重要。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为典型的 n 型金属氧化物半导体材料,带隙较宽、电阻较小,已经被证明是一种优异的气体敏感材料<sup>[12-13]</sup>。研究<sup>[14-15]</sup>同时发现,构建 n-n 或 p-p 同型异质结与传统 p-n 结类似,可以使半导体的能带弯曲,在界面处形成晶界势垒,使得复合材料的电阻进一步升高,气敏性能进一步增强。

本文采用球磨-压片法和阳极氧化-沉积法制备了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合压片薄膜和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,构建了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> n-n 同型异质结,通过溅射法和真空蒸镀法在样品上制备了 Pt、Ag、Pd 电极,探究了不同条件对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 氢气

收稿日期:2021-02-24;修订日期:2021-07-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51402263)

通信作者:范佳杰(1985—),女,河南开封人,郑州大学副教授,博士,主要从事氧化物半导体材料研究,E-mail:fan-jiajie@zzu.edu.cn。

传感器氢敏性能的影响。

1 试验方案

1.1 试验原材料

商业 TiO<sub>2</sub>(P25)购于德国德固赛公司,其平均粒径为 25 nm。商业纳米 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末购于上海麦克林生化科技有限公司,其粒径分布为 20~70 nm。纳米 Pt 靶材与 Pd 电极购于中诺新材(北京)科技有限公司,Ag 靶材与钛片购于惠州市天亿稀有材料有限公司。无水乙醇、丙酮、丙三醇、NH<sub>4</sub>F 购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

1.2 试验内容

(1)In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合压片的制备。将一定量的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末分别加入质量分数为 10%、20%、30% 的纳米 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末,分别标记为 1-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、2-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、3-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>。在 350 r/min 的转速下球磨 4 h,取出后压片成型(压强 10 MPa,直径 16 mm)。然后将压片样品放进马弗炉中进行不同温度的热处理(450 ℃、600 ℃、800 ℃,升温速率 1 ℃/min),保温 4 h,最后随炉冷却至室温取出。

(2)In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备。钛片(纯度 99.9%,0.1 mm×25 mm×25 mm)采用无水乙醇和丙酮预清洗。以丙三醇和质量分数为 0.75% 的 NH<sub>4</sub>F 为电解液,在 20 V 电压下,在钛片上阳极氧化 2 h 制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管(TNT),长径比为 8/1。在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上采用离心机高速旋转(1 000 r/min)沉积氧化铟,随后在 80 ℃ 保温 4 h。

(3)电极的制备。Ag 及 Pt 电极采用远源等离子体溅射系统(PQL S500)制备,Pd 电极采用真空蒸镀设备(Trovato 300C)制备。

(4)样品表征与室温氢敏性能的测量。采用日本 Rigaku Ultima IV 高速探测 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析(Cu 靶,波长 λ(Cu Kα)=1.5418 Å,扫描范围 10°~80°);采用德国蔡司(ZEISS)Sigma 500 高分辨率场发射扫描电镜(加速电压 5 kV)观察样品的形貌;利用 Keithley 2400 对样品的室温氢敏性能进行测试。本研究中用到的传感器灵敏度计算公式为

$$S = R_g / |R_a - R_g|。$$
 (1)

式中:R<sub>a</sub> 为传感器在空气中的电阻,Ω;R<sub>g</sub> 为传感器通入气体稳定后的电阻,Ω。由于本研究体系中传感器的初始电阻值 R<sub>a</sub> 远高于 R<sub>g</sub>,故本文中灵敏度越低,样品的气敏性能越好<sup>[1]</sup>。当通入氢

气时,响应时间定义为其电阻值达到电阻变化总量 90%所用的时间;当气体移除时,恢复时间定义为电阻值恢复到电阻变化总量 90%所用的时间。

2 分析与讨论

2.1 微观形貌与晶体结构

图 1(a)为 600 ℃ 下质量分数 20% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合粉末的 SEM 图。可以看出,由于球磨混合比较均匀,样品整体分布比较均匀,呈颗粒状。图 1(b)为阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的表面形貌图。可以看出,纳米管孔径大小差别不大,整体生长比较均匀,表面有少许的不平整,可能是受到电解液搅动的影响,另一方面 F<sup>-</sup> 在表面分布不均匀,腐蚀速率不同,也可能导致纳米管的管长差异明显。

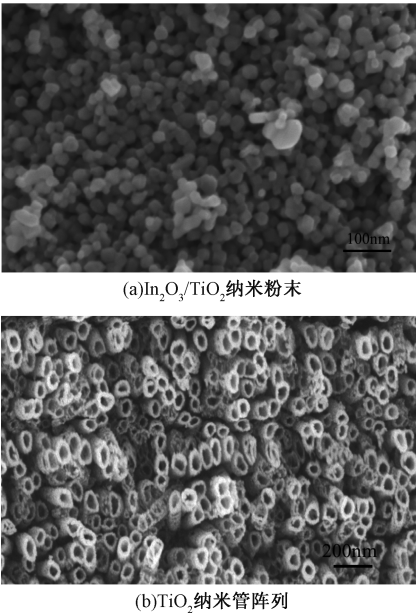


图 1 纳米粉末和纳米管的 SEM 图  
Figure 1 SEM images of nanopowders and nanotubes

图 2(a)为复合不同 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在 600 ℃ 下退火处理的 XRD 图谱。纯 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末经过 600 ℃ 退火处理后,所得的衍射峰包括锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的标准衍射峰和金红石相 TiO<sub>2</sub> 衍射峰<sup>[1,10]</sup>,在 2θ=27.46° 和 2θ=41.30° 处出现了金红石相 TiO<sub>2</sub> 衍射峰,分别对应金红石相的(110)和(111)晶面。随着复合氧化铟(立方相)含量的增加,可以看出,氧化铟的衍射峰(2θ=30.58°)随之增强,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 未发生晶型转变。图 2(b)为质量分数 20% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米片在不同退火温度下的 XRD 图谱。随着退火温度的

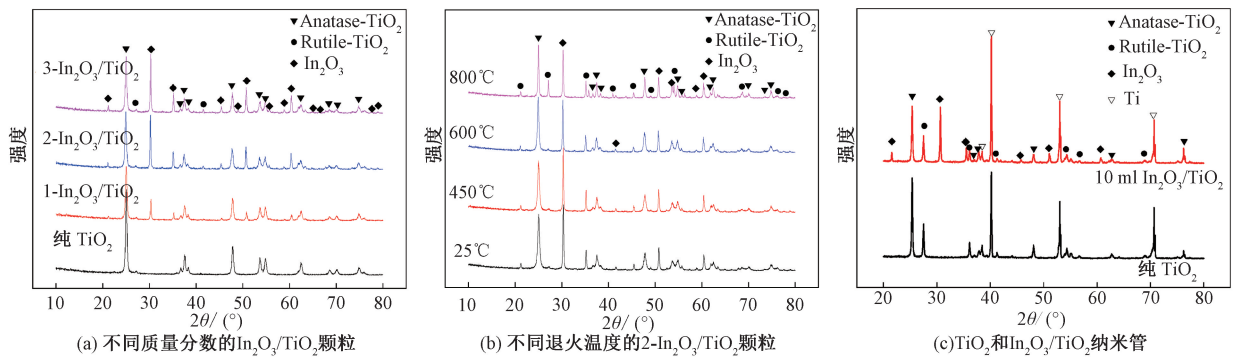


图 2 纳米颗粒和纳米管的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of nanoparticles and nanotubes

升高,在 600 ℃ 的时候  $\text{TiO}_2$  出现少量的晶型转变,在 800 ℃ 的时候出现了较明显的转变,而不同退火温度下的  $\text{In}_2\text{O}_3$  仍然保持着立方相。图 2 (c) 为经 600 ℃ 退火,在 20 V 电压下阳极氧化 2 h 制备的纯  $\text{TiO}_2$  和沉积 10 ml  $\text{In}_2\text{O}_3$  溶液的  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜的 XRD 图谱。可以看出,退火后出现了部分金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶型转变, $\text{In}_2\text{O}_3$  仍为立方相。

2.2 贵金属电极对压片传感器氢敏性能的影响

在氢敏过程中,贵金属电极可有效降低氧化物半导体表面与氢气之间的活化能,从而加速氢气传感过程<sup>[16]</sup>。为了探究不同贵金属对氢敏性能的影响,选取质量分数 20% 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合压片样品,采用溅射法分别溅射 Ag 电极和 Pt 电极,采用真空蒸镀法制备 Pd 电极,厚度均为 100 nm。

图 3 为质量分数 20% 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合压片传感器分别制备不同金属电极 (Ag、Pt、Pd),然后在室温 (25 ℃) 环境下通入体积分数  $1\times 10^{-3}$  的  $\text{H}_2$  的气敏性能曲线图。样品对应的响应时间、恢复时间和灵敏度分别为:179 s、104 s 和 21.94 (Ag 电极);5.5 s、30 s 和 1.59 (Pt 电极);58 s、61 s 和 0.37 (Pd 电极)。从图 3 看出,与 Ag 电极传感器相比,Pt 和 Pd 电极氢气传感器的响应和恢复时

间均大大缩短,灵敏度也有了很大的提高,说明 Pt 电极和 Pd 电极的气敏性能要比 Ag 电极优异很多。这是由于 Pt 电极具有更高的功函数,使得气敏材料导带上的电子更容易流向 Pt,Pt 与半导体界面处可形成肖特基势垒有效加速氢原子的传输,因此 Pt 对氢气的检测限最低,可检测到体积分数  $1\times 10^{-6}$  的氢气;Pd 电极由于对氢气的黏附系数极高<sup>[17]</sup>,可吸收自身体积 900 倍的氢气,因此其灵敏度最优且在室温下最低可检测到体积分数  $1\times 10^{-4}$  的氢气<sup>[11,16]</sup>。

2.3 退火温度对压片传感器氢敏性能的影响

表 1 为不同退火温度时质量分数 20% 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合压片传感器在不同氢气体积分数下的氢敏性能参数 (Pt 电极),可以明显看出,相比于其他 3 个退火温度,600 ℃ 退火下样品具有相对较短的响应和恢复时间,整体氢敏性能最优。其中,600 ℃ 退火的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  传感器在室温下对体积分数  $1\times 10^{-6}$  的  $\text{H}_2$  的响应时间为 7 s,恢复时间仅为 32 s,且灵敏度为 1.3,表现出优异的室温氢敏性能。这是因为相比于较低温度下的样品,600 ℃ 退火后的样品具有增强的 XRD 衍射峰,预示其具有更好的晶化,且  $\text{TiO}_2$  中锐钛矿相与少量金红石相的协同作用有利于在氢气传感过程中更有效地传输电子<sup>[18]</sup>,从而引起系统内电阻

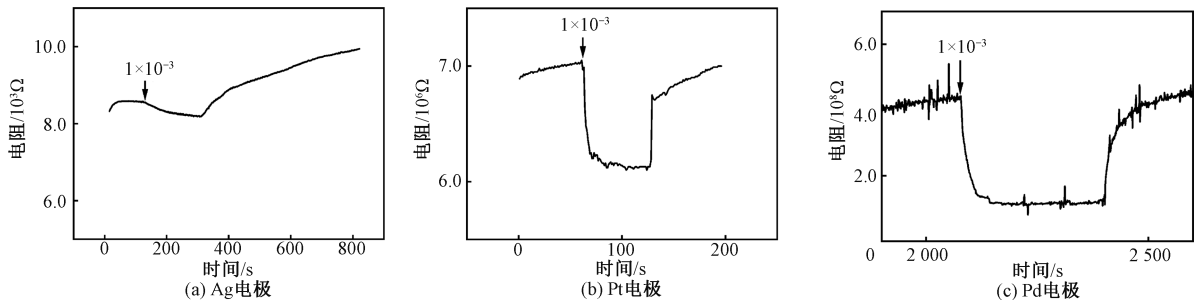


图 3 不同电极下压片传感器的气敏性能曲线

Figure 3 Gas sensitivity curves of tablet sensors with different electrodes

的快速转变。然而,当热处理温度继续增加至 800 ℃,样品中锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 向金红石相大量转变,但可能由于晶粒过大,氢敏性能开始下降。

表 1 不同退火温度下的氢敏性能参数

Table 1 Hydrogen sensitivity parameters at different annealing temperatures				
H <sub>2</sub> 体积分数	T/℃	响应时间/s	恢复时间/s	灵敏度 S
1×10 <sup>-6</sup>	25	5	269	6.41
	450	9	174	4.6
	600	7	32	1.3
	800	—	—	—
1×10 <sup>-4</sup>	25	8	273	3.61
	450	8	133	3.21
	600	7	129	1.31
	800	—	—	—
1×10 <sup>-3</sup>	25	8	236	5.37
	450	3	—	5.09
	600	5.5	30	1.59
	800	95	67	1.01

为系统分析退火温度对样品室温氢敏性能的影响,对不同退火温度时质量分数 20% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片传感器在体积分数 1×10<sup>-3</sup> 的 H<sub>2</sub> 下的氢敏性能进行了分析,结果如表 1 和图 4 所示。在体积分数 1×10<sup>-3</sup> 的 H<sub>2</sub> 下,退火温度分别为 25、450、600 ℃ 的样品,随着温度的升高响应时间都缩短在 10 s 以内,灵敏度 S 数值逐渐降低。由于 450 ℃ 退火的样品始终未能恢复至其原始电阻

值的 90%,未能检测到恢复时间。

2.4 复合比例对压片传感器氢敏性能的影响

表 2 为不同电极、不同质量分数的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片(600 ℃ 退火)传感器对体积分数 1×10<sup>-3</sup> 的 H<sub>2</sub> 的气敏性能相关参数。可以看出, Pt 电极下复合 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品比纯 TiO<sub>2</sub> 压片样品在响应/恢复时间以及灵敏度上均有提高,相比于其他复合比例,质量分数 20% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片的气敏性能整体更加优异; Pd 电极下复合 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的压片样品相比纯 TiO<sub>2</sub> 恢复时间都大幅减少,相比于其他复合比例,质量分数 10% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片的气敏性能整体比较优异。图 5(a)~5(d) 分别为 Pt 和 Pd 电极下纯 TiO<sub>2</sub> 与最佳复合比例的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片传感器的气敏性能曲线。

通过比表面积测试,得到纯 TiO<sub>2</sub>、质量分数为 10%、20% 和 30% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合粉末的比表面积分别为 37.8、42.5、42.3 和 42.4 m<sup>2</sup>/g。相比于纯 TiO<sub>2</sub> 样品, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合样品具有更大的比表面积,从而可以为吸附及后续的电子转移提供更多的活性位点。

整体而言,本研究所制备的压片传感器在室温下都具有较好的氢敏性能。这是由于压片样品在保证表面平整、致密、与电极接触良好的同时,还具有一定的孔隙结构,整体具有较多的反应活性位点,可吸附更多的氧气,当暴露在氢气中时,

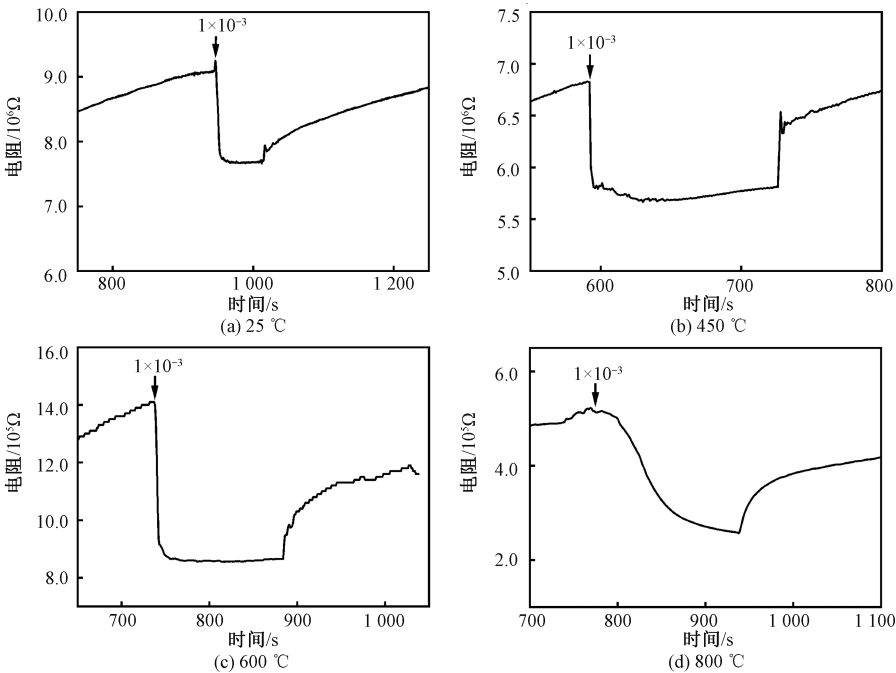


图 4 不同退火温度下压片传感器的气敏性能曲线

Figure 4 Gas sensitivity curves of tablet sensors at different annealing temperatures



表 2 不同电极、不同质量分数下的氢敏性能参数

Table 2 Hydrogen sensitivity parameters with different electrodes and different mass fractions

电极	样品	响应时间/s	恢复时间/s	灵敏度 S
Pt	TiO <sub>2</sub>	60	137	3.47
	1-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	60	3.01
	2-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5	30	1.59
	3-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	19	2.13
Pd	TiO <sub>2</sub>	25	227	2.51
	1-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	34	0.75
	2-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	61	0.37
	3-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	56	0.61

可快速发生反应。特别地,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>之间形成了n-n同型异质结,产生了电子的累积层,进一步降低了晶界势垒;同时In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>的导带位置比氢电极的反应电势更低,导带上的电子具有强还原性,可以将H<sup>+</sup>还原为H<sub>2</sub><sup>[1]</sup>,因此,不同质量分数的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合压片传感器在室温下具有比纯TiO<sub>2</sub>更优异的氢敏性能。

2.5 纳米管阵列传感器氢敏性能研究

本文进一步对比研究了纯TiO<sub>2</sub>纳米管阵列与In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器的室温氢敏性能。研究表明,纯TiO<sub>2</sub>纳米管阵列传感器在室温下对氢气无响应,原因在于其电阻较小;In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器在室温下对氢气的最低检测含量为体积分数1×10<sup>-6</sup>,检测范围为1×10<sup>-6</sup>~1×10<sup>-3</sup>,且稳定性好。图6为沉积了In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器在不同氢气

浓度下的气敏性能图,可以得到对应的响应时间、恢复时间和灵敏度分别为:23 s、115 s和0.238 1(1×10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>);16 s、111 s和0.040 7(1×10<sup>-4</sup> H<sub>2</sub>);10 s、135 s和0.041 8(1×10<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>),其虽然不如压片样品的响应/恢复时间短,但灵敏度却有了很大提升,在常温下表现出了比较优异的氢敏性能。这一方面是由于TiO<sub>2</sub>纳米管具有独特的中空结构,为气体分子的吸附提供了通道,有利于电子的快速传输;另一方面,采用In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>来修饰TiO<sub>2</sub>纳米管,形成n-n同型异质结,造成能带向上弯曲,电阻增大,解决了纯TiO<sub>2</sub>电阻低的问题。通入氢气以后,电子被释放到TiO<sub>2</sub>表面,电子耗尽区和能带弯曲程度减少,从而提高了纳米管阵列的导电性,降低了纳米管阵列的电阻。因此,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器有不错的恢复性能。

2.6 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> n-n 同型异质结传感器氢敏性能的普适性

从以上对In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>的复合压片和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器的氢敏性能研究发现,无论是纳米颗粒结构还是纳米管结构,复合In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料在室温下具有增强氢敏性能的普适性。在本研究中,Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>压片传感器对不同体积分数的H<sub>2</sub>响应时间最短,Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器次之,Pd-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>压片传感器相对响应最慢;Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>压片传感器和Pd-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>压片传感器恢复时间较短,而Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合传感器恢复时间较长;灵敏度则是Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/

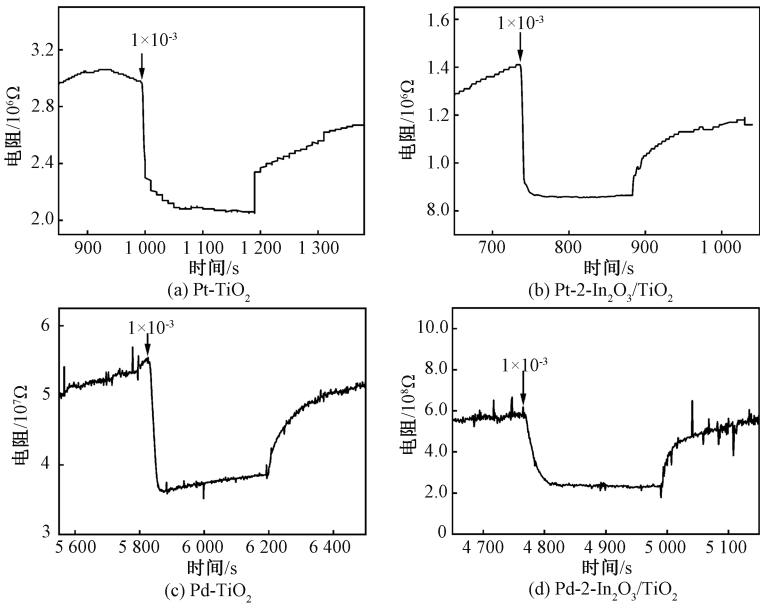


图 5 不同电极 (Pt、Pd) 下压片传感器的气敏性能曲线

Figure 5 Gas sensitivity curves of tablet sensors with different electrodes (Pt, Pd)

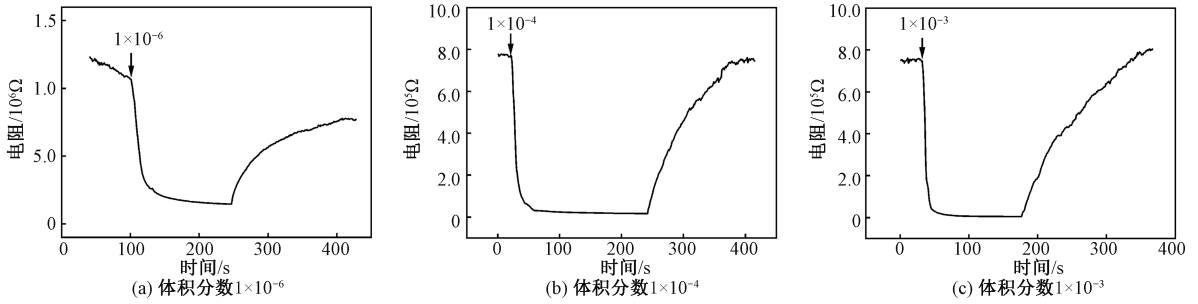


图 6 纳米管阵列复合传感器的气敏性能曲线

Figure 6 Gas sensitivity curves of the composite nanotube arrays hydrogen sensors

TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合传感器最好。

### 3 结论

(1) 分别采用压片法和阳极氧化-沉积法制备了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合氢气传感器,对比研究了不同贵金属电极、不同退火温度、不同复合比例对其室温氢敏性能的影响,以及其对室温氢敏性能增强作用的普适性。

(2) 研究结果表明,相比 Ag 电极,Pt 和 Pd 电极对复合 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 压片传感器具有更强的室温氢敏性能增强作用。这是由于 Pt 和 Pd 有增强的催化及降低反应活化能的作用,且 Pd 具有超强的吸氢能力。

(3) Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合压片和 Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合传感器均可在室温下检测到体积分数 1×10<sup>-6</sup> 的氢气,且 Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合传感器的灵敏度最优。除了贵金属电极所起到的催化、吸氢、降低界面之间活化能的作用,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 界面间 n-n 同型异质结也起到了降低晶界势垒的作用,其强化化学性更是在氢敏恢复时间上起到重要的作用。本研究为进一步提高室温氢气传感器的性能提供了一个新思路。

### 参考文献:

[1] 黄浩. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合氢气传感器的制备与性能增强[D]. 郑州:郑州大学,2018.  
HUANG H. Preparation and enhanced properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nano-TiO<sub>2</sub> composite hydrogen sensors [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.

[2] DEY A. Semiconductor metal oxide gas sensors: a review[J]. Materials science and engineering: B, 2018, 229: 206–217.

[3] BUTLER M A. Optical fiber hydrogen sensor[J]. Applied physics letters, 1984, 45(10): 1007–1009.

[4] TARDY P, COULON J R, LUCAT C, et al. Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection[J]. Sen-

sors and actuators B: chemical, 2004, 98(1): 63–68.

[5] KOROTCENKOV G, CHO B K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2017, 244: 182–210.

[6] RAN H L, HUANG H, MA M J, et al. Dye-sensitized solar cells based on double-layer composite film with enhanced photovoltaic performance[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(10): 1049.

[7] LIU Y Q, RAN H L, FAN J J, et al. Fabrication and photovoltaic performance of niobium doped TiO<sub>2</sub> hierarchical microspheres with exposed {001} facets and high specific surface area [J]. Applied surface science, 2017, 410: 241–248.

[8] VARGHESE O K, GONG D, PAULOSE M, et al. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure[J]. Advanced materials, 2003, 15(7/8): 624–627.

[9] ESFANDIAR A, GHASEMI S, IRAJIZAD A, et al. The decoration of TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide by Pd and Pt nanoparticles for hydrogen gas sensing[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(20): 15423–15432.

[10] 马梦君. 基于 n 型氧化物半导体 TiO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的氢气传感器研究[D]. 郑州:郑州大学, 2019.  
MA M J. Hydrogen sensors based on N-type oxide semiconductor TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.

[11] 吕国栋. Pd 纳米环/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合结构的工艺调控及氢敏性能研究[D]. 成都:电子科技大学, 2018.  
LYU G D. Process regulation and hydrogen sensing properties of Pd nano-ring/TiO<sub>2</sub> nanotube composite structures[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.

[12] CHEN Y, XU P C, LI X X, et al. High-performance H<sub>2</sub> sensors with selectively hydrophobic micro-plate for self-aligned upload of Pd nanodots modified mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing-material[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2018, 267: 83–92.

[ 13 ] LI Z J, YAN S N, WU Z L, et al. Hydrogen gas sensor based on mesoporous  $\text{In}_2\text{O}_3$  with fast response/recovery and ppb level detection limit[ J ]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43( 50 ) : 22746–22755.

[ 14 ] ABIDEEN Z U, KIM J H, LEE J H, et al. Electrospun metal oxide composite nanofibers gas sensors; a review [ J ]. Journal of the Korean ceramic society, 2017, 54 ( 5 ) : 366–379.

[ 15 ] ZAPPA D, GALSTYAN V, KAUR N, et al. “ Metal oxide-based heterostructures for gas sensors ” : a review [ J ]. Analytica chimica acta, 2018, 1039 : 1–23.

[ 16 ] LUO Y F, ZHANG C, ZHENG B B, et al. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semi-conductor; a review [ J ]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42( 31 ) : 20386–20397.

[ 17 ] DEAN B, HAASZ A A, STANGEBY P C. Sticking coefficient of molecular and atomic hydrogen on palladium[ J ]. Journal of vacuum science & technology A : vacuum, surfaces, and films, 1987, 5( 4 ) : 2332–2335.

[ 18 ] 申乾宏, 黎胜, 宗建娟, 等. 光催化制备结晶  $\text{TiO}_2$  介孔薄膜及其性能表征 [ J ]. 硅酸盐学报, 2010, 38 ( 1 ) : 158–162.

SHEN Q H, LI S, ZONG J J, et al. Preparation and characterization of mesoporous titania crystalline film via photocatalysis[ J ]. Journal of the Chinese ceramic society, 2010, 38( 1 ) : 158–162.

Research of  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  Room Temperature Hydrogen Sensors and Its Excellent Hydrogen Sensitivity

ZHANG Xianle, LIU Zihao, HUANG Hao, FAN Jiajie

( School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001 )

**Abstract:** In order to solve the problem that the nano- $\text{TiO}_2$  sensor had a fast response to  $\text{H}_2$ , but the recovery was too slow at room temperature, commercial nano- $\text{In}_2\text{O}_3$  was introduced to modify it.  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite pressed films and  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanotube arrays were prepared by pressing method and anodic oxidation-deposition method, respectively. They were applied to hydrogen sensors, and their hydrogen sensitivity were studied at room temperature. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and specific surface area measurement. And the effects of different electrodes ( Ag, Pt, Pd ), different heat treatment temperatures and different  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  mass fractions on the hydrogen sensitivity of the sensors at room temperature were studied. It was found that compared with the pure  $\text{TiO}_2$  sensor, the composite sensor expanded the detection range of hydrogen, and could detect  $1\times10^{-6}-1\times10^{-3}$  hydrogen at room temperature, and the recovery time was greatly shortened. Among them, the  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  composite sensor with a mass fraction of 20% and annealed at 600  $^{\circ}\text{C}$  with Pt as the electrode exhibited the best hydrogen sensitivity. At room temperature, the response time to  $1\times10^{-6} \text{H}_2$  was 7 s, and the recovery time is 32 s.

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ; composite hydrogen sensor; room temperature; recovery performance