

# SnO<sub>2</sub> 基甲醛气敏元件性能研究

曾文<sup>1</sup>, 林志东<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073;

2. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:**以 SnO<sub>2</sub> 基底材料掺杂一定比例的 TiO<sub>2</sub>, 再掺入一定量的银离子(Ag<sup>+</sup>), 制成复合基底材料, 采用传统的旁热式气敏元件制造工艺, 制作出甲醛气敏元件。对不同气体浓度、不同温度下元件的灵敏度及元件的响应-恢复时间进行了测试。结果表明, 该气敏元件在工作温度为 360 °C 下对甲醛气体的气敏性能最佳, 灵敏度可达 30, 并且对乙醇具有一定的抗干扰性。

**关键词:**甲醛; 二氧化锡; 灵敏度

**中图分类号:** TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7906(2007)05-0006-03

## Research on performance of SnO<sub>2</sub>-based formaldehyde gas sensor

Zeng Wen<sup>1</sup>, Lin Zhidong<sup>1, 2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050 China)

**Abstract:** Gas sensor is prepared by nano SnO<sub>2</sub> with the dopants of TiO<sub>2</sub> and Ag<sup>+</sup> through conventional gas sensor technology. The sensitivity and the response-recovery time under different gas concentration and temperatures are measured. The results show that the gas sensor has best sensitivity at operation temperature 360 °C, sensitivity to formaldehyde is 30 at this temperature, and has capability of anti-jamming to ethanol.

**Key words:** Formaldehyde; SnO<sub>2</sub>; Sensitivity

甲醛以其活泼的反应性能和低廉的价格, 被广泛用于工业生产, 成为化学建材的重要组成部分。随着人们生活水平的提高, 室内装修变得越来越普遍, 但随之而来的室内甲醛污染日益引起人们的重视。目前, 应用的甲醛检测方法主要有分光光度法、气相色谱法、示波极谱法等<sup>[1-4]</sup>, 但这些方法都需要对室内空气进行采样, 给甲醛的现场检测带来一定困难。国际上已有基于半导体金属氧化物的甲醛气敏元件的报道, 且已投入生产<sup>[5]</sup>, 但国内的相关报道还较少。目前国内研究的甲醛气敏材料普遍为 SnO<sub>2</sub>, 但其灵敏度以及选择性等性能还有待进一步提高。笔者利用纳米 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 掺杂 Ag<sup>+</sup> 作为甲醛气敏材料, 采用旁热式气敏元件制造工艺, 制作出甲醛气敏元件, 经过对元件的气敏特性测试, 发现其对甲醛有很高的灵敏度, 并且具有较好的抗干扰性,

有望成为工业应用的甲醛气敏材料。

### 1 实验过程

#### 1.1 样品的制备

将 SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 配置成 0.1 mol/L 的溶液, 按 1:4 物质的量比取一定量的 SnCl<sub>4</sub> 溶液与柠檬酸混合, 至酸完全溶解, 滴加氨水至 pH 值大于 7, 升温至 80 °C 除去水分, 形成白色乳浊液, 经过抽滤, 洗涤沉淀后 (以 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测无残余 Cl<sup>-</sup>), 在真空干燥箱内 80 °C 低温干燥得到干凝胶, 经玛瑙研磨后得到纳米 SnO<sub>2</sub> 基底材料。

收稿日期: 2007-06-08

基金项目: 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室开放基金项目 (SKL05004)

作者简介: 曾文 (1982-), 男, 广西梧州人, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料的制备与应用。

E-mail: zeng\_wen\_1982@yahoo.com.cn

按适当的质量比将 SnO<sub>2</sub> 粉末与纳米 TiO<sub>2</sub> (平均粒径 21 nm) 粉末混合,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀后,加入少量的聚乙二醇作为分散剂,同时掺入适量的 AgNO<sub>3</sub> (浓度 0.1 mol/L,以无水乙醇配制),以无水乙醇调成糊状,涂在制有金电极的氧化铝陶瓷管上,风干后放入马弗炉内 450 ℃ 烧结,保温 2 h,随炉冷却后在氧化铝陶瓷管中加以热阻丝,并将其焊接在管座上,制得旁热式气敏元件,最后放置于测试台上,200 ℃ 下老化 120 h。元件的结构如图 1 所示。

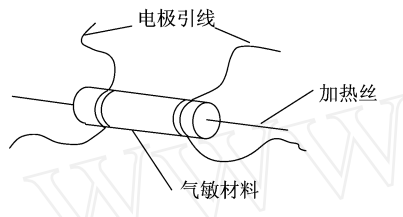


图 1 气敏元件结构示意图

## 1.2 气敏元件的测试

采用静态配气法,在炜盛 WS-30A 气敏元件测试系统中进行气敏测试,负载电阻为 1.0 M $\Omega$ 。定义元件的灵敏度为  $K = R_0 / R_a$ ,式中  $R_0$  和  $R_a$  分别是气敏元件在空气中和通入被测气体后的电阻值。定义元件的响应时间为响应开始到达 90% 稳定态的时间;恢复时间为从恢复开始到达恢复 90% 稳定态的时间。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 材料的微观结构分析

#### 2.1.1 X 射线衍射仪(XRD)表征

取少量经 450 ℃ 烧结后的复合材料,在 X 射线衍射仪(XD-W5A,日本岛津公司)上进行了 XRD 表征,材料的 XRD 谱图如图 2 所示。

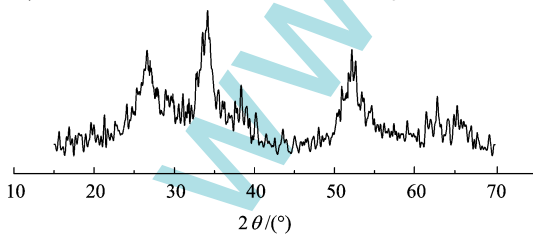


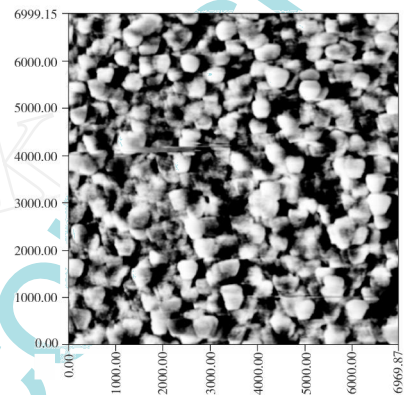
图 2 复合材料的 XRD 图谱

由图 2 可见,在 27.4°, 34.06°, 52.34° 处出现了典型的 SnO<sub>2</sub> 四方晶相特征谱峰,而且衍射峰宽较宽,说明晶粒较小。同时未观察到 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的 XRD 特征峰,这是由于 TiO<sub>2</sub> 含量较低, TiO<sub>2</sub> 弥散在 SnO<sub>2</sub> 晶格之间,与 SnO<sub>2</sub> 形成共晶,表现出

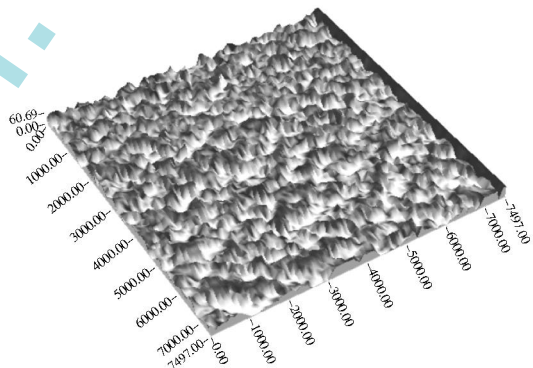
单一的 SnO<sub>2</sub> 的 XRD 特征峰,另外 TiO<sub>2</sub> 含量较低也使得 TiO<sub>2</sub> 的衍射强度太弱所致。

#### 2.1.2 原子力显微镜(AFM)表征

在本原 CSPM4000 原子力显微镜(AFM)上对基体材料 SnO<sub>2</sub> 进行了 AFM 表征,测试采用的是接触模式,扫描范围为 0 ~ 7 500 nm,参考点设置为 0.15,结果如图 3。由图 3 可见,合成的 SnO<sub>2</sub> 颗粒大小均匀,分散性较好。



a 平面图



b 三维图

图 3 SnO<sub>2</sub> 的 AFM 图

### 2.2 气敏测试

#### 2.2.1 工作温度与灵敏度的关系

电阻式半导体气敏元件的气敏性来自于材料表面与气体作用。当元件工作温度发生变化时,元件表面的吸附氧将发生吸附、解吸和价态的变化,引起材料表面化学吸附氧密度的变化。元件工作温度过低时(100 ℃),元件表面活性较低,与气体的作用较弱,因而灵敏度较低;当温度过高时(400 ℃),由于高温使材料表面化学吸附氧的解吸速率大于其吸附速率,其表面化学吸附氧密度减少,引起气敏性能降低,因而灵敏度降低。因此,笔者将加热温度控制在 100 ~ 400 ℃ 之间,甲醛体积分数为 400 × 10<sup>-6</sup>。加热温度与灵敏度的关系曲线见图 4。

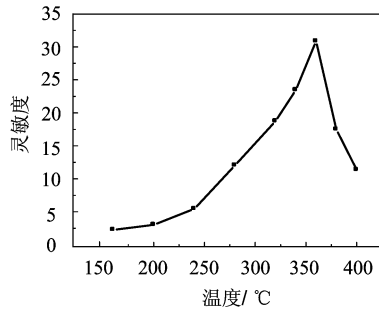


图4 工作温度与灵敏度的关系

由图4可见,在低温下,元件对甲醛具有一定的灵敏度,随着加热温度的升高,元件灵敏度逐渐增大,当温度为360℃时,灵敏度达到最高值约为30,符合实用型气敏传感器工作温度的标准,因此确定元件最佳工作温度为360℃。

### 2.2.2 气体浓度与灵敏度的关系

为了考察元件的抗扰性,选择较难区分的乙醇为干扰气体。甲醛和乙醇2种气体之所以难以区分,是由于二者结构相似,其吸附过程中间产物结构也相似。元件表面首先形成吸附态乙醇;吸附态的乙醇脱氢形成乙氧基,乙氧基会进一步脱氢生成乙醛。乙醛中含有一个双键,一个裸露的亲电子氧(多晶表面上裸露的晶格氧、吸附氧离子或羟基中的氧原子)能够吸引这个双键,形成羧基。同样,甲醛中也含有一个双键。因此,当甲醛吸附在元件表面时,材料表面裸露的亲氧电子也能够吸引这个双键,形成甲酸根基团。甲醛吸附氧离子能够进行相同的反应,生成一个甲酸根基团。由此可知,材料表面吸附甲醛气体时,会生成甲酸根基团,前面已讨论了吸附乙醇气体会生成乙酸根基团,可见生成的产物类似。图5为元件灵敏度与气体体积分数的关系,工作温度为360℃。

由图5可见,随着甲醛气体体积分数的增大,元件灵敏度逐渐增加,变化趋势基本呈线性,而在此温度下,对甲醛具有一定的选择性,相同体积分数下的灵敏度都明显高于乙醇,表现出一定的抗扰性。

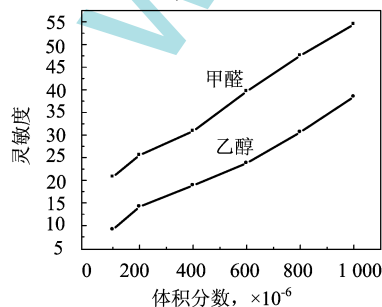


图5 灵敏度与气体体积分数的关系

### 2.2.3 响应-恢复曲线

图6为气敏元件在环境温度15℃,湿度34%,对体积分数为 $400 \times 10^{-6}$ 的甲醛的响应-恢复曲线。

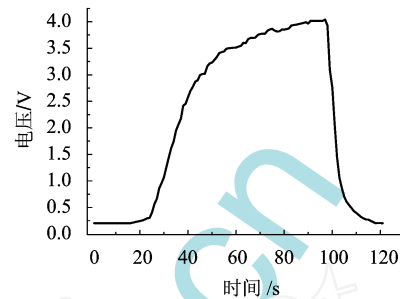


图6 元件的响应-恢复曲线

由图6计算得到元件响应时间为14s,恢复时间为10s。结果表明,元件对甲醛的响应-恢复时间较快,表现出优异的气敏性能。

### 2.3 气敏原理

复合材料可看作是由许多晶粒组成的多晶体,在晶粒接触的界面处存在着势垒。当晶粒边界处吸附氧化性气体时(主要是空气中的氧气),这些吸附态的氧从晶粒表面俘获电子,增加表面电子势垒,从而增大了气敏材料的电阻率。当环境中还有还原性气体时,则与吸附的氧发生反应,同时释放出电子,降低了晶粒界面的势垒高度,从而使气敏材料的电阻率降低。甲醛是一种还原性气体,当它与元件表面材料接触时,会与材料表面吸附的氧发生反应,使晶粒间接触的势垒降低,从而使元件的电导发生改变,表现出气敏性能。

### 3 结论

研究表明, $\text{SnO}_2$ 基复合材料具有良好的甲醛气敏性能,最佳工作温度为360℃,灵敏度可达30倍,响应-恢复时间较快,同时对乙醇具有一定的抗扰性,有望成为生产应用的甲醛气敏材料。

### 参考文献:

- 1 张永福,刘波,曹洪明. 室内空气甲醛污染度对人体健康影响的调查分析[J]. 黑龙江医药科学,1999,22(4):20
- 2 任清,郭友嘉. 气相色谱法快速测定空气中低分子量甲醛[J]. 色谱,1997,15:357~358
- 3 安以俊,丁哨兵,杨波等. 室内空气环境中微(痕)量甲醛的主要分析方法[J]. 武汉大学学报(理学版),2001,47:433~437
- 4 Fried A, Wert B P, Henry B, et al. Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy, 1999, 55(10):2 097~2 110
- 5 Dirksen J A, Duval K, Ring T A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor [J]. Sensor and Actuators B, 2001, 80(2):106~115