

文章编号:1000-582X(2008)12-1355-05

# 贵金属掺杂纳米偏锡酸锌气敏性能及其机理分析

刘天模,甘浩宇,曾 文

(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400030)

**摘 要:**运用共沉淀法制备出纳米  $\text{ZnSnO}_3$  粉末,X 射线衍射仪(XRD)分析为纯的  $\text{ZnSnO}_3$  相,透射电镜(TEM)分析表明粒度达到纳米级。利用传统的旁热厚膜制备工艺制备了纯  $\text{ZnSnO}_3$  及其掺杂贵金属的气敏传感器,测试了气敏性能。通过对气体吸附机理和扫描电子显微镜(SEM)对敏感层的分析解释气敏性能提高的原因。结果表明: $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  的掺杂可提高器件对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的灵敏度,对  $\text{H}_2$  敏感度的提高达到 15 倍以上。掺杂阻碍了基体晶粒的长大,使其表面不规则且有较多气孔,这是气敏性能提高的主要原因。

**关键词:**偏锡酸锌;贵金属;掺杂;纳米;传感器

**中图分类号:**TP212. 2

**文献标志码:**A

## Gas sensing properties and mechanism of zinc stannate thick film gas sensors by doping noble metal catalysts

LIU Tian-mo, GAN Hao-yu, ZENG Wen

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

**Abstract:** Nano- $\text{ZnSnO}_3$  powders were prepared by the coprecipitation method, using  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as the starting material. The ceramic powders were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Pure and noble metal-doped  $\text{ZnSnO}_3$  thick film gas sensors were fabricated by an indirect heating process and the gas sensing properties were tested. The reason for the above improvement was analyzed on a gas sensing mechanism and the basis of morphology observation of these thick film sensors. The results show that the sensitivities of these thick sensors to combustible gases, such as  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{H}_2$ , are greatly improved. Gas sensitivities of thick sensors with doping metallic irons, including  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Pd}^{2+}$  to hydrogen gas, are fifteen times greater than that of pure  $\text{ZnSnO}_3$  thick film sensors. The grain size is inhibited and more gas holes cover the surface by doping metallic irons, the key reason for the improved gas-sensing properties.

**Key words:** zinc stannate; noble metal; doping; nano; sensors

随着现代工业的发展,在生产中使用的气体原料和生产过程中产生的气体的种类和数量也不断增加,这对检测气体的气敏传感器的要求也越来越高<sup>[1-5]</sup>。而目前商用的氧化物气敏材料,如氧化锌、

氧化锡等,在灵敏度、选择性和稳定性方面都不太理想。 $\text{ZnSnO}_3$  是重要的气敏材料,有着广泛的应用。目前已经开发出了  $\text{ZnSnO}_3$  基的酒精、丁烷和煤气等气敏元件<sup>[6-13]</sup>,它主要局限在对酒精的敏感性方

收稿日期:2008-07-06

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2005BA4015)

作者简介:刘天模(1953-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事功能材料、镁合金材料、钢铁材料等方面的教学科研工作,(E-mail)tmliu@cqu.edu.cn。

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

面,而涉及贵金属催化掺杂的研究鲜有报道。笔者通过添加贵金属 Pt、Ag 和 Pd,测试掺杂材料对  $C_2H_5OH$ 、液化石油气(LPG)、 $NH_3$ 、 $H_2$  等可燃气体的敏感特性,以进一步提高气敏传感器的灵敏度。

## 1 气敏材料的制备及表征

### 1.1 $ZnSnO_3$ 粉末及贵金属掺杂气敏元件的制备

分别配制一定量分析纯的  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  的水溶液,混合后磁力搅拌 2 h 使其充分混合,缓慢加入  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液到 PH 值为 7,所得悬浮液常温陈化 15 h,用去离子水冲洗抽滤,在马弗炉中干燥 2 h,最后在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  空气中烧结 6 h,制得白色粉末。将等份的  $ZnSnO_3$  粉末加入少量蒸馏水,分别搅拌 0.5 h,再把等质量的用王水溶解后的 Pt、 $AgNO_3$ 、 $PdCl_2$  (均为分析纯) 分别加入  $ZnSnO_3$  粉末中,搅拌 0.5 h,得到以离子形式掺杂贵金属的固体粉末,最后加入粘接剂甲基纤维素,待搅拌均匀后,均匀涂敷到带有电极和加热丝的陶瓷管体上,干燥 24 h,热处理 6 h,可得所需气敏元件。

### 1.2 表征及测试

用 X 射线粉末衍射法(XRD, D/MAX-1200 型)测定粉末的物相,粉末形貌和大小由透射电镜(TEM, Phillips Tecnail)观察得到,气敏元件的敏感层形貌用扫描电镜(SEM KYKY 1000B)测得,敏感性测试在气敏元件测试系统(HW-30A)上完成,其灵敏度  $S$  可用  $R_{air}/R_{gas}$  来表示,其中  $R_{air}$  和  $R_{gas}$  分别表示空气中的电阻以及有被测气体存在时的电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末的结构表征

图 1 是共沉淀法制备所得的  $ZnSnO_3$  粉末的 XRD 图谱。由图 1 可知,所得粉末的 XRD 图谱与  $ZnSnO_3$  的标准图谱(JCPDS18-1486)吻合,且没有  $ZnO$ 、 $SnO_2$  和  $Zn_2SnO_4$  杂质峰出现,衍射峰有宽化现象,说明粉末晶粒细小。利用 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>计算了晶粒大小,计算结果表明该样品平均粒径约 45 nm。将粉末置于无水乙醇中,超声波分散后做 TEM 分析,粒子形貌如图 2 所示。从图 2 中可以看出,行貌较为规整,但由于粉体较细,有团聚现象产生。粒径大小分布在  $40\sim 50\text{ nm}$ ,表明与 Scherrer 公式计算的结果一致。

### 2.2 添加剂对不同气体灵敏度的影响

选择不同添加剂掺杂(基于前期实验研究,  $\omega_B = 5\%$ )和未经掺杂的  $ZnSnO_3$  4 种传感器来研究在不同气体浓度下对  $C_2H_5OH$ 、LPG、 $H_2$ 、 $NH_3$  等气体灵敏度的影响,如图 3-6 所示。

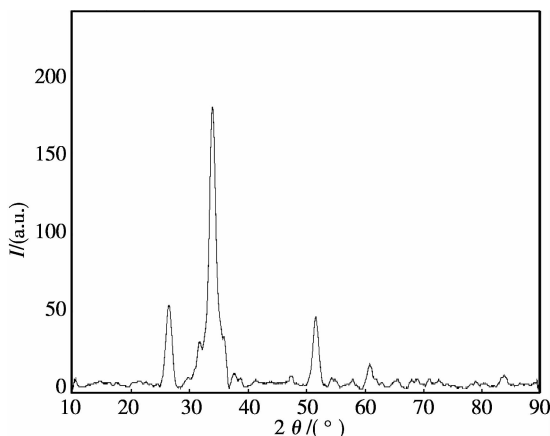


图 1  $ZnSnO_3$  粉末的 XRD 图

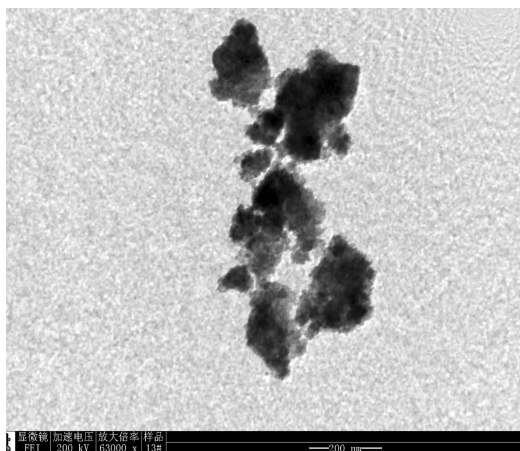


图 2  $ZnSnO_3$  粉末的 TEM 图

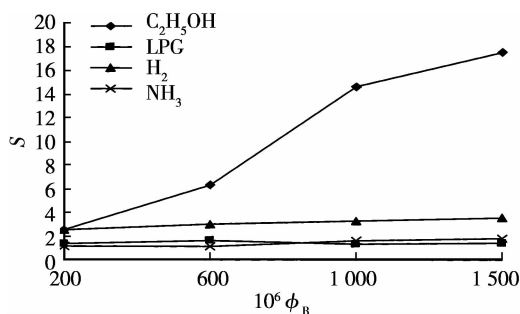


图 3 纯  $ZnSnO_3$  对不同气体的灵敏度

从图 3 中可以看出纯的  $ZnSnO_3$  对 LPG 和  $NH_3$  的灵敏度非常低,对  $H_2$  的灵敏度也不高(小于 4),对乙醇气体有较高的灵敏度和选择性。

从图 4 中可以看出掺入  $\omega(AgNO_3)$  为 5% 时对 LPG 和  $NH_3$  的灵敏度很低,对  $C_2H_5OH$  的灵敏度较好,但是对比未经掺杂时的灵敏度提高不是很明显;掺杂后对  $H_2$  的灵敏度异常的高,在  $1500 \times 10^{-6}$  下可以达到 62.775,比未掺杂的  $H_2$  灵敏度提

高了 17 倍。这是因为在烧结过程中形成部分  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、P 型  $\text{Ag}_2\text{O}$  和 N 型  $\text{ZnSnO}_3$  在表面构成 P-N 结<sup>[15]</sup>,使表面势垒增大,电阻增大,当暴露在  $\text{H}_2$  中时,由于有空的 d 轨道  $\text{Ag}^+$  容易接受孤对电子形成活化配合物,P-N 结被破坏,使表面势垒下降,电阻降低,即增大了  $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$  的比值,所以可使掺杂  $w(\text{AgNO}_3)$  为 5% 的  $\text{ZnSnO}_3$  气敏传感器对  $\text{H}_2$  的灵敏度升高。

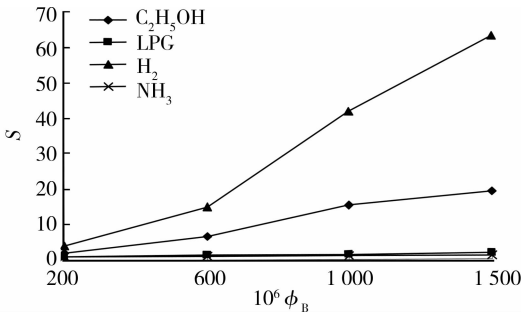


图 4 掺入  $w(\text{AgNO}_3)$  为 5% 的  $\text{ZnSnO}_3$  对不同气体的灵敏度

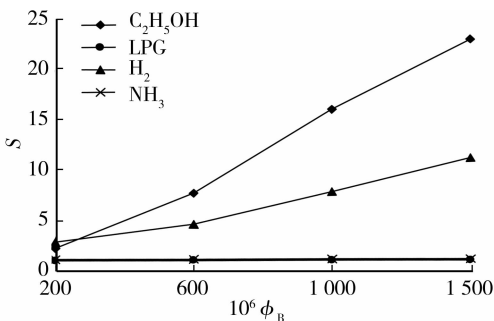


图 5 掺入  $w(\text{Pt})$  为 5% 的  $\text{ZnSnO}_3$  对不同气体的灵敏度

从图 5 中发现,掺杂  $w(\text{Pt})$  为 5% 后,对 LPG 和  $\text{NH}_3$  的灵敏度很低,对  $\text{H}_2$  的灵敏度改善很大,其灵敏度提高了 3 倍多。同时,对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的灵敏度较好,在  $1500 \times 10^{-6}$  下可达 22.915,与未掺杂的传感器相比,灵敏度有所提高。

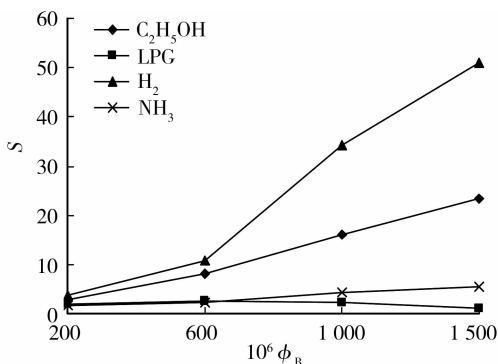


图 6 掺入  $w(\text{PdCl}_2)$  为 5% 的  $\text{ZnSnO}_3$  对不同气体的灵敏度

由图 6 可知,掺杂  $w(\text{PdCl}_2)$  为 5% 后,对 LPG 灵敏度很低,对  $\text{NH}_3$  灵敏度有一定增加,但对  $\text{H}_2$  的灵敏度有了显著提高,其灵敏度提高了 15 倍。对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的灵敏度较高,且表现出优良的线性关系,说明可以对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  进行定量检测。

### 2.3 响应-恢复时间测试

用静态气法配制配气箱中的  $\text{H}_2$  体积分数为  $1000 \times 10^{-6}$ ,室温  $23^\circ\text{C}$ ,相对湿度为 74%,气敏系统每秒测试电压一次,测试结果如图 7 所示。结果表明:当  $\text{H}_2$  进入配气箱时,电压快速增加,并很快达到稳定;打开气箱排气时,电压迅速减小;气体体积分数均匀稳定时,电压也非常稳定。计算得到响应及回复时间较短,约为 10 s。

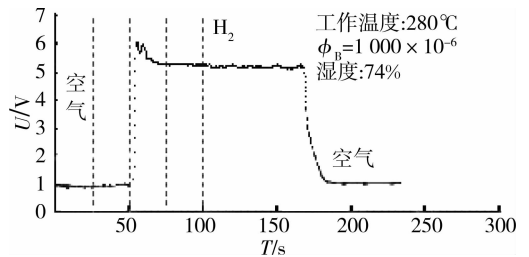


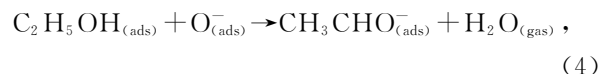
图 7 气敏元件的电压特性曲线

### 2.4 气体吸附机理

$\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构  $\text{ZnSnO}_3$  是 N 型金属氧化物半导体,属表面电导控制型传感器。由于空气中存在大量  $\text{O}_2$  分子,容易在  $\text{ZnSnO}_3$  表面发生负离子吸附:



由于  $\text{ZnSnO}_3$  晶格中氧缺陷,在导带底边缘存在大量施主能级,当表面吸附  $\text{O}_2$  分子后,电子从  $\text{ZnSnO}_3$  向气体迁移,引起表面能带向上弯曲,使  $\text{ZnSnO}_3$  电导率降低。不同温度下氧吸附负离子有不同的存在形式,在低温时以  $\text{O}_2^-$  存在,而在高温时以  $\text{O}_{\text{ads}}^-$  和  $\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$  存在<sup>[16]</sup>。当  $\text{ZnSnO}_3$  半导体与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{H}_2$  等还原性气体接触后,发生如下反应:



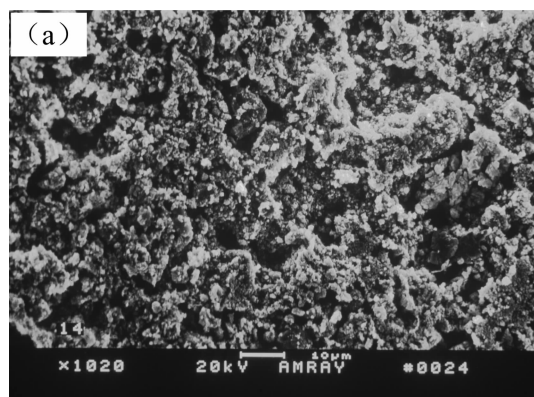
电子又从新回到  $\text{ZnSnO}_3$  里,电子质量浓度增大,表面能带降低,引起  $\text{ZnSnO}_3$  电导率上升。贵金属的添加大大提高了对  $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的灵敏度,其原因主要是由于添加剂金属如铂、钯等的功函数比

$\text{ZnSnO}_3$  的功函数大(铂和钯的功函数分别为 5.4 和

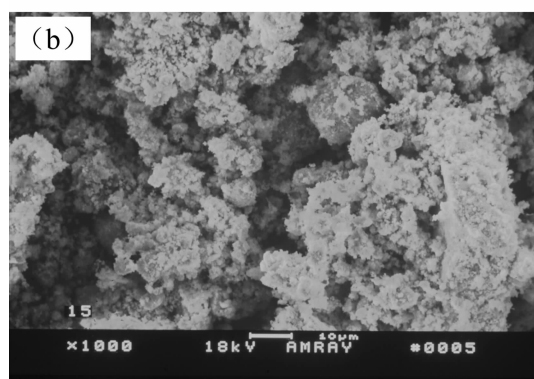
4.8 eV),与  $\text{ZnSnO}_3$  基体接触后,产生大量自由电子,造成  $\text{ZnSnO}_3$  表面氧吸附离子  $\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$  质量浓度增大,使方程(4)(5)更容易向右发生反应,产生更多的电子迁移到  $\text{ZnSnO}_3$ ,造成灵敏度提高。

## 2.5 气敏传感器的微观形貌

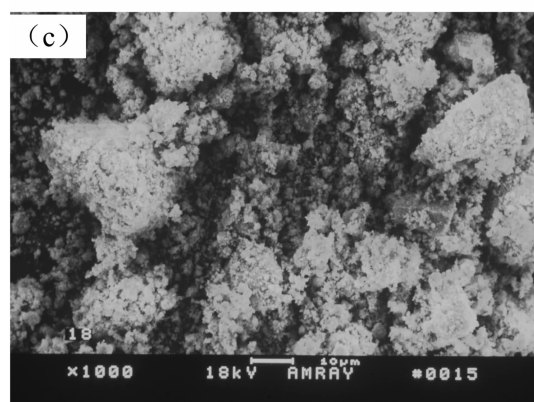
为了进一步分析气敏性能提高的原因,实验中用扫描电子显微镜(SEM KYKY1000B)对掺杂样品进行观测。从图8的扫描电镜照可以看出:掺入Pt、 $\text{AgNO}_3$  和  $\text{PdCl}_2$  的晶粒尺寸都很小,而且颗粒大小较均匀。



(a) 掺杂Pt



(b) 掺杂 $\text{AgNO}_3$



(c) 掺杂 $\text{PdCl}_2$

由图8(a)所示,与掺入  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{PdCl}_2$  的  $\text{ZnSnO}_3$  敏感层相比,掺入Pt的  $\text{ZnSnO}_3$  的敏感层结构致密,从而导致其对气体的灵敏度相对较低。从图8(b)(c)看出,  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  较均匀地分布在  $\text{ZnSnO}_3$  基体上,阻碍了基体晶粒的长大,表面不规则且有较多气孔,吸附大量气体分子,造成反应速率加快及反应更为充分<sup>[17]</sup>。这是造成掺杂  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{PdCl}_2$  的  $\text{ZnSnO}_3$  气敏传感器对  $\text{H}_2$  灵敏度异常提高的原因<sup>[18]</sup>。 $\text{H}_2$  分子具有与气体粘接最小的尺寸大小,相对其他气体分子,更容易参与氧化还原反应,从而造成传感器对  $\text{H}_2$  的选择性高。

## 3 结论

1) 贵金属Pt、 $\text{AgNO}_3$  和  $\text{PdCl}_2$  掺杂均能不同程度地提高  $\text{ZnSnO}_3$  对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{H}_2$  的灵敏度,但对LPG和 $\text{NH}_3$ 灵敏度的提高不是很明显。 $\text{AgNO}_3$  和  $\text{PdCl}_2$  是良好的  $\text{H}_2$  增敏剂,其灵敏度的提高均在15倍以上, $\text{AgNO}_3$  的掺杂可达17倍,并且选择性良好。

2)  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{PdCl}_2$  的掺杂使  $\text{ZnSnO}_3$  传感器表面出现较多气孔,基体的孔隙率增大,缺陷增多,这些活性中心有利于对气体的吸附,造成灵敏度的提高。

## 参考文献:

- [1] 曾文,林志东.  $\text{SnO}_2$  掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  材料的气敏性能研究[J]. 传感器世界,2007(9):13-16.  
ZENG WEN, LIN ZHI-DONG. Study of gas-sensing properties of nano  $\text{TiO}_2$  doped by  $\text{SnO}_2$  [J]. Sensor World, 2007(9):13-16.
- [2] 曾文,林志东,高俊杰,等. 金属离子掺杂纳米  $\text{SnO}_2$  材料气敏性能及掺杂机理研究 [J]. 纳米技术与精密工程,2008(3):174-179.  
ZENG WEN, LIN ZHI-DONG, GAO JUN-JIE, et al. Gas sensitivity and the mechanism of nano- $\text{SnO}_2$  doped by metallic ions [J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2008(3):174-179.
- [3] PELLIZZARI D, CARPENTER H, BUNCH E. Collection and analysis of trace organic vapor-pollutants in ambient atmosphere [J]. Environmental Science and Technology, 1975, 9(6):556-560.
- [4] WHALEN M, RUTH K B. Detection of aromatic hydrocarbons in the atmosphere at PPT levels [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(3):567-570.
- [5] MANDAYO G G, CASTANO E, GRACIA F J, et al. Strategies to enhance the carbon monoxide sensitivity of tin oxide thin films [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 126(1-2):105-110.

图8 掺杂贵金属的  $\text{ZnSnO}_3$  的 SEM 照片

2003, 95(1/3):90-96.

- [6] 王中长,刘天模,余龙,等. 高纯纳米  $ZnSnO_3$  气敏材料的制备及气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1555-1559.

WANG ZHONG-CHANG, LIU TIAN-MO, YU LONG, et al. Preparation and properties of ultra-purity and nanosized  $ZnSnO_3$  gas sensitive material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(12):1555-1559.

- [7] 王中长,刘天模,利佳,等. 掺杂  $ZnSnO_3$  气敏特性及实用性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 56-59.

WANG ZHONG-CHANG, LIU TIAN-MO, LI JIA, et al. Study of gas sensitive properties and practical application of  $ZnSnO_3$  by additives [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2005, 23(1): 56-59.

- [8] 徐甲强,高巧欢,王培义,等. 氧化锌/偏锡酸锌复合氧化物的制备与光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6):741-745.

XU JIA-QIANG, GAO QIAO-HUAN, WANG PEI-YI, et al. Preparation and photo catalytic activities of zinc oxide/coupled with zinc stannate composite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(6): 741-745.

- [9] 徐甲强,贾晓华,娄向东,等.  $Zn_2SnO_4$  气敏材料的水热合成及其掺杂改性[J]. 传感技术学报, 2005, 18(4): 693-696.

XU JIA-QIANG, JIA XIAO-HUA, LOU XIANG-DONG, et al. Hydrothermal preparation of  $Zn_2SnO_4$  gas sensing materials and its properties modification by doping metal oxide[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2005, 18(4):693-696.

- [10] LU Z G, TANG Y G. Two-step synthesis and ethanol sensing properties of  $Zn_2SnO_4-SnO_2$  nanocomposites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1):5-9.

- [11] MITSUBAYASHI K, MATSUNAGA H, NISHIO G, et al. Bioelectronics sniffers for ethanol and acetaldehyde in breath air after drinking[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(8):1573-1579.

- [12] YU J H, CHOI G M. Current-voltage characteristics and selective CO detection of  $Zn_2SnO_4$  and  $ZnO/Zn_2SnO_4, SnO_2/Zn_2SnO_4$  layered-type sensors [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 72(2):141-148.

- [13] WILLIAM G, COLES G S V. The gas sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique[J]. MRS Bulletin, 1999, 24(6):25-29.

- [14] 李树堂. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.

- [15] AYGUN S, CANN D. Hydrogen sensitivity of doped  $CuO/ZnO$  heterocontact sensors [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 106(2):837-842.

- [16] CERDA B J, MANZANO B J, ARBIOL J, et al. Micro machined twin gas sensor for CO and  $O_2$  quantification based on catalytically modified nano- $SnO_2$  [J]. Sensors and Actuators B, 2006, 114(2):881-892.

- [17] KATSUKI A, FUKUI K.  $H_2$  selective gas sensor based on  $SnO_2$  [J]. Sensors and Actuators, 1998(52): 30-37.

- [18] SANGALETTI L, DEPERO L E, SBERVEGLIERI G, et al. Growth of  $WO_3$  crystals from W-Ti-O thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 199(2): 1240-1244.

(编辑 张 苹)

(上接第 1354 页)

- [12] HAO S Z, GAO B, WU A M, et al. Surface treatment of materials with high current pulsed electron beam [C]//The 5th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, November 2-5, 2004, Beijing, China. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2005:3959-3962.

- [13] 吴爱民. 模具钢电子束表面改性及应用基础研究[D]. 大

连:大连理工大学, 2003.

- [14] ZOU J, QIN Y, DONG C, et al. Numerical simulation of the thermal-mechanical process of high current pulse electron beam treatment[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2004, 22(3):545-552.

(编辑 张 苹)