

掺镍多孔纳米 SnO_2 材料的制备及其气敏性能

周 旋,陈高峰,龙钰璇,周 寻,宋文龙,林志东*

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,聚乙二醇(PEG-1000)作为分散剂,利用沉淀法制备出 SnO_2 纳米粉体,采用扫描电镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)对其形貌和微观结构进行表征,并以其作为基底材料以离子的形式掺杂摩尔比为 1% 的 Ni^{2+} 作为气敏材料,制作掺杂和未掺杂两种旁热式气敏元件,测试其对乙醇、甲醇和丙酮的气敏特性.发现在较低的工作温度下两种元件对三种气体都有较高的敏感性,同时 Ni 离子的掺杂对三种气体的灵敏度有不同的影响,对乙醇表现出很好的选择性.

关键词:多孔纳米 SnO_2 ;聚乙二醇;气敏性能

中图分类号:TP212

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.018

0 引 言

SnO_2 作为气敏材料,以其良好的气敏特性被广泛应用,人们通过掺杂不同的金属离子提高其化学活性和对不同气体的选择性,制备出了各种性能优良的气敏元件,如对甲醛、硫化氢等^[1-2] 气体敏感的气敏元件;通过合成特殊形貌、结构的 SnO_2 材料来提高材料的比表面积和量子尺寸效应,制备出了高性能的氯气气敏元件^[3]. 综合这两种方法制备出一种高比面积 SnO_2 材料同时掺杂适当的金属离子或金属氧化物是提高 SnO_2 材料气敏性能的一个新的思路. 因此,本课题组采用纳米合成技术制备出高比表面积的多孔 SnO_2 纳米材料,同时掺杂适量的 Ni 离子,然后利用传统的烧结型气敏元件制作工艺制作成掺 Ni 和纯 SnO_2 两种气敏元件. 测试并比较两种元件对乙醇、甲醇和丙酮三种气体的敏感特性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D/Max—RB 转靶 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司);JSM—5510LV 扫描电子显微镜(日本电子);NOVA 比表面积测试仪(美国康塔仪器公司);WS—30A 气敏元件测试仪(郑州炜盛电子科技有限公司).

所有试剂为分析纯,无需进一步纯化,直接使用.

1.2 SnO_2 纳米粉体的制备

将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于二次蒸馏水配制成 0.1 mol/L 的溶液,按 1:1 的摩尔量加入分析纯 PEG—1000 形成澄清溶液,滴加氨水至 $\text{pH} > 7$ 为止,磁力搅拌下形成白色悬浊液,待白色悬浊液自然沉降后,倒掉上层清液,再加入二次蒸馏水重复洗涤悬浊物,最后经抽滤得到白色粉体,粉体在真空干燥箱中 80 °C 下干燥得到干粉,经玛瑙研磨后在马弗炉中由室温加热到 450 °C 后保温 2 h 后随炉冷却,得到 SnO_2 纳米粉体.

1.3 Ni 离子的掺杂

采用将掺杂物直接混入基体材料中形成混合物的方法,将摩尔比 1% 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入上述制得的 SnO_2 纳米粉体,充分研磨后,得到掺杂 Ni 离子 SnO_2 纳米粉体.

1.4 气敏元件的制备

向上述纳米粉体中掺入适量的聚乙二醇分散剂和乙基纤维素粘结剂后进行充分研磨,得到均匀的气敏浆料,将气敏浆料均匀涂敷在两端有金电极的 Al_2O_3 陶瓷管表面,干燥箱中 80 °C 干燥 4 h 后在马弗炉内 450 °C 烧结 1 h 随炉冷却后取出,在氧化铝陶瓷管内腔中安置电阻加热丝,并将其焊接在管座上,制成旁热式气敏元件,如图 1 所示. 最后放置于测试台上 300 °C 老化 24 h.

1.5 气敏性能测试

气敏元件在 WS—30 型气敏测试仪上,采用

收稿日期:2010-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51072141);湖北省教育厅科学研究计划项目(Q20081503)

作者简介:周 旋(1988—),男,湖北武汉人.研究方向:纳米材料的制备与应用.

指导老师:林志东,男,教授,博士.研究方向:纳米材料的制备与应用.*通信联系人

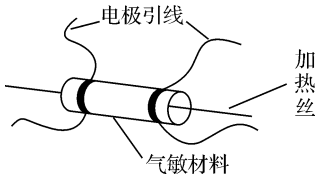


图 1 气敏元件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas sensor

静态配气法进行测试,灵敏度 S 定义为, $S = R_a/R_g$, R_a 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和在待测气体中的电阻值。

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 °C 烧结后的纳米 SnO₂ 粉体,在 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司)上进行 XRD 表征,测试条件为 Cu 靶($K\alpha_1$, $\lambda = 154.056$ pm),扫描速度 10 (°)/min, 2θ 范围为 10 ~ 80°, XRD 图谱如图 2 所示。

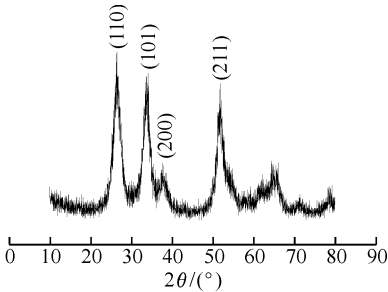


图 2 纳米 SnO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of nano SnO₂-powder

图 2 中各衍射峰位置与 JCPDS NO. 41-1445 保持一致,27.4°,34.06°,52.34°处出现了典型的 SnO₂ 四方晶相特征峰,表明制备得到的 SnO₂ 为四方晶相结构,而且衍射峰宽较宽,说明晶粒较小,根据谢乐公式 $D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$ (λ 为 X 射线波长, θ 为衍射峰角度, β 为衍射峰的半高宽,单位为弧度),计算出纳米 SnO₂ 晶粒平均粒径为 9 nm。

2.1.2 扫描电子显微镜(SEM)表征 图 3 为纳米 SnO₂ 粉体的 SEM 照片,采用 JSM-5510LV 扫描电子显微镜(日本电子)加速电压为 30 kV。由图 3 可以看出,纯 SnO₂ 颗粒之间有明显的熔连和长大,颗粒粒径分布不均匀,从几十纳米到几百纳米不等,但是出现清晰的多孔结构,表现出很大的孔隙率,这是因为在纳米 SnO₂ 粉体的合成时,PEG-1 000 在微粒形成中具有包裹和连接颗粒的作用,PEG-1 000 是控制粉体微结构常用的表面活性剂,其在水溶液中形成的大分子亲水保护

膜可以减少颗粒之间的吸引力,阻止胶体颗粒的靠近,从而防止了制备过程中颗粒间的团聚,达到调节控制粉体微结构的目的^[4-5],烧结时 PEG-1000 的热分解也会使 SnO₂ 粉体产生气孔。大比表面积的多孔结构使得气体更容易均匀地扩散到薄膜内部,这种结构对提高气敏材料的敏感性能起着重要的作用。

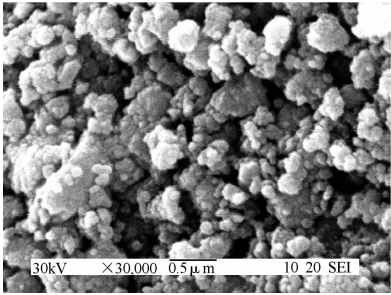


图 3 纳米 SnO₂ 粉体的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of SnO₂ nano-powder

2.1.3 比表面积测试 称取 3.636 4 g 样品在 NOVA 比表面积测试仪上采用静态定容法在完全单层吸附条件下,进行液氮低温下的 N₂ 物理吸附,根据 BET 公式测出多孔纳米 SnO₂ 的比表面积为 100.132 m²/g,比表面积测试结果结合 SEM 照片更进一步说明所制备的材料具有大比表面积的多孔结构。

2.2 气敏性能测试

2.2.1 温度对灵敏度的影响 图 4 为在不同工作温度下,掺 Ni 气敏元件对体积分数为 100 × 10⁻⁶ 乙醇、甲醇和丙酮气体的灵敏度曲线。

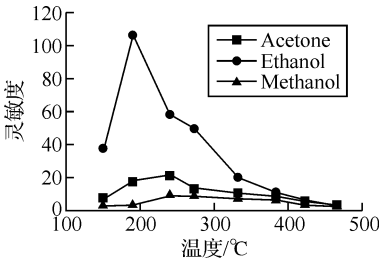


图 4 灵敏度与工作温度的关系

Fig. 4 Relationship between sensitivity and working temperature

由图 4 可以看出,元件工作温度在 190 °C 时灵敏度就达到最大值,而甲醇和丙酮在 240 °C 时灵敏度达到最大值,但是元件对乙醇的灵敏度远远大于对甲醇和丙酮的灵敏度,表现出很好的选择性,同时元件对甲醇的灵敏度稍高于丙酮。当温度继续上升时,元件对各种气体的灵敏度都呈下降趋势,这是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,从而引起气敏性能的降低。

2.2.2 气体体积浓度与灵敏度的关系 实验测试 Ni 掺杂的 SnO₂ 气敏元件在对乙醇、甲醇和丙醇最适工作温度下,气体体积分数(100×10⁻⁶~1 000×10⁻⁶)与灵敏度的关系,同时在相同条件下对纯 SnO₂ 制作的气敏元件进行对比测试.

图 5(a)(b)(c)分别为两种元件对乙醇、甲醇和丙醇的浓度—灵敏度关系,由图 5 可以看出,两种元件对三种气体都表现出很高的灵敏度,随着浓度的增大,灵敏度越来越大,并且无饱和趋势.由图 5 可知,掺杂 Ni 离子的气体元件对乙醇表现出极高的气敏性,当体积分数为 100×10⁻⁶时灵敏度可达 117,当体积分数为 1 000×10⁻⁶时灵敏度可高达 824,在整个浓度范围内远远高于纯 SnO₂ 元件的灵敏度,说明掺杂 Ni 离子能非常有效地提高多孔 SnO₂ 纳米材料对乙醇的敏感性.由图 5(b)可以看出,当体积分数超过 700×10⁻⁶时,掺杂 Ni 元件对甲醇的灵敏度明显高于纯 SnO₂ 元件的灵敏度,说明掺杂 Ni 离子能在一定程度上改善多

有关.

两种元件对三种气体都获得很高的灵敏度,首先与材料的结构有关,因为材料的多孔结构为大量气体分子均匀进入材料内部提供大量的通道,实际上增大了材料和气体的接触面积,加剧了气体分子与吸附氧的反应,因此对元件的气敏性能起着很大的促进作用.其次两种元件对三种气体灵敏度的差异与 Ni 离子的掺杂有着直接的关系,因为 Ni 离子可能作为一种催化剂来促进气体和敏感材料的反应^[6].

3 结 语

制备了多孔 SnO₂ 纳米材料,比较掺 Ni 和纯 SnO₂ 纳米材料对三种气体的敏感性,发现在较低的工作温度下对三种气体都有较高的敏感性,同时 Ni 离子的掺杂对三种气体的灵敏度影响非常明显:(1)能大大提高材料对乙醇的灵敏度,体积分数在 100×10⁻⁶时灵敏度可达 117,在体积分数为 1 000×10⁻⁶时灵敏度高达 824;(2)材料对甲醇的灵敏度有一定的提高,在体积分数为 1 000×10⁻⁶时灵敏度为 104,而纯 SnO₂ 材料只有 53,大约是其灵敏度的两倍;(3)一定程度上降低了材料对丙醇的灵敏度;(4)对乙醇表现出很好的选择性.

参考文献:

[1] LIN Z D, CHEN G F, ZHOU X, et al. The gas sensitivity of nano TiO₂-SnO₂ film doped with Cd(II) ion[J]. Materials Letters, 2009, 63: 2277 - 2279.

[2] Arijit Chowdhuri, Sushil Kumar Singh, K Sreenivas, et al. Contribution of adsorbed oxygen and interfacial space charge for enhanced response of SnO₂ sensors having CuO catalyst for H₂S gas[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 145: 155 - 166.

[3] Wang Ding, Hu ping, Xu Jiaqiang, et al. Fast response chlorine gas sensor based on mesoporous SnO₂ [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 140: 383 - 389.

[4] 包南, 孙剑, 谢晴, 等. PEG 辅助纳米 TiO₂ 的可控制备及其光催化活性[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 2354 - 2358.

[5] 应皆荣, 万春荣, 姜长印, 等. 聚乙二醇对无机盐的胶束增溶作用及在溶胶配制中的应用[J]. 功能材料, 2001, 32(2): 118 - 120.

[6] Au nanoparticle-decorated porous SnO₂ hollow spheres: a new model for a chemical sensor[J]. J Mater Chem, 2010, 20, 6453 - 6459.

(下转第 79 页)

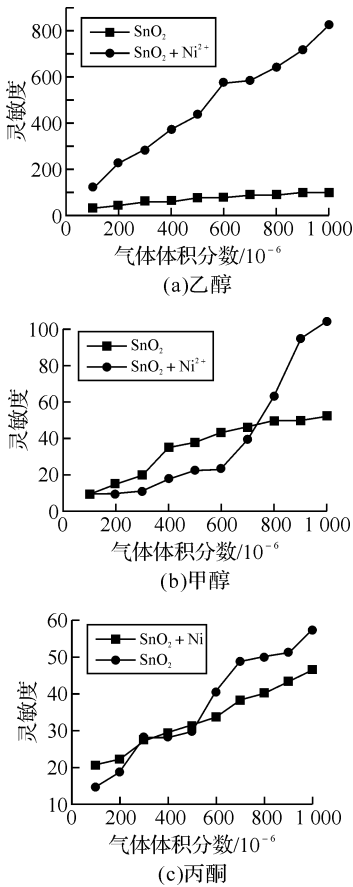


图 5 灵敏度与气体浓度的关系

Fig. 5 Relationship between sensitivity and gas concentration

孔 SnO₂ 纳米材料对甲醇的敏感性.由图 5(c)可知,掺杂 Ni 离子在一定程度上降低多孔 SnO₂ 纳米材料对丙酮的敏感性,这可能与丙酮分子结构