

# 聚乙二醇修饰纳米二氧化锡的制备及气敏特性

林志东, 宋文龙, 王 珂, 郭春亮, 陈 双

(武汉工程大学等离子体化学与新材料省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以五水四氯化锡为原材料, 聚乙二醇为表面包覆剂, 用沉淀法制备出二氧化锡纳米粉体. 将制得的二氧化锡纳米粉体经过研磨、涂覆、烧结、焊接、老化等步骤即制得旁热式烧结型二氧化锡气敏元件. 取少量二氧化锡纳米粉体采用 X 射线衍射、比表面测试、扫描电镜和透射电镜等测试手段对材料的结构、比表面积和形貌进行了表征; 采用静态配气法测试了气敏元件对乙醇、甲醛、丙酮、甲醇等气体的气敏性能. 结果表明: 制备的二氧化锡粉体粒径非常小且均一性比较好, 颗粒大小约为 5~8 nm; 比表面积大, 最高达到每克 73.29 平方米, 具有多孔结构, 最可几孔径为 4.7~6.1 nm, 多孔结构可形成气体通道有利于气体分子扩散, 从而提高气敏性能. 通过添加聚乙二醇作为表面包覆剂对二氧化锡进行修饰, 提高了二氧化锡材料的气敏性能, 研究表明各元件对乙醇、甲醛、丙酮、甲醇等气体都具有很高的灵敏度, 具有较大的应用前景.

**关键词:**纳米材料; 多孔; 传感器; 灵敏度; 沉淀法

**中图分类号:**TP212.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.011

## 0 引 言

二氧化锡是一种 n 型宽禁带半导体, 室温下能隙宽度为 3.6 eV, 有良好的化学稳定性、光学各向异性等特点, 被广泛应用于光催化<sup>[1-2]</sup>、电池材料<sup>[3]</sup>、化学传感器<sup>[4]</sup>等领域. 二氧化锡是如今应用于气敏传感器最为广泛的气敏材料, 对许多还原性气体具有气敏效应, 如乙醇<sup>[5-6]</sup>、甲醛<sup>[7-8]</sup>、丙酮<sup>[9]</sup>、氢气<sup>[10]</sup>、一氧化碳<sup>[11]</sup>等. 其气敏机理主要为表面控导型, 气敏材料的粒径、比表面积等都对其气敏性能有重大影响. 因此如何制备出粒径小、比表面积大的气敏材料成为一个重要研究方向.

本文用沉淀法, 以聚乙二醇为表面包覆剂制备了二氧化锡纳米粉体, 对其粒径、形貌、比表面积等进行了表征, 并将二氧化锡制作成旁热式气敏元件, 测试其对乙醇、甲醛、丙酮、甲醇等气体的气敏性能.

## 1 实验方法

### 1.1 SnO<sub>2</sub> 粉体的制备

将 4.908 4 g SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 与相应质量的 PEG(SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 与 PEG 质量比分别为 2, 4, 8, 10) 溶于去离子水中, 在搅拌条件下滴加氨水使 SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 完全水解, 再经过抽滤、洗涤、烧结

等步骤得 SnO<sub>2</sub> 粉体. 将与 PEG 质量比为 2, 4, 8, 10 制得的 SnO<sub>2</sub> 分别标记为样品 1、2、3、4.

### 1.2 气敏元件的制备

取少量 SnO<sub>2</sub> 于玛瑙研钵中研磨均匀后加入少量无水乙醇和粘结剂, 调成稠状涂敷到陶瓷管表面(如图 1), 晾干、焊接后接入基座, 老化 24 h 即得气敏元件(如图 2).

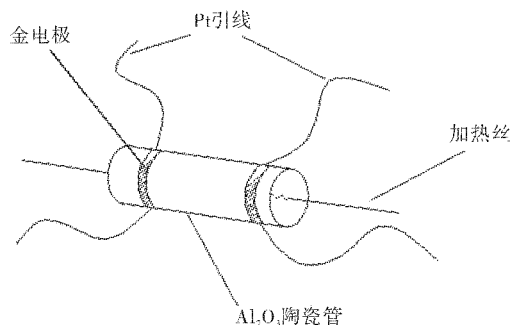


图 1 元件结构图

Fig. 1 Image of the device structure

### 1.3 材料表征和气敏性能的测试

用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)表征 XRD 图谱, 全自动比表面积及孔隙分析仪(ASAP2020)对样品进行 BET 测试, FESEM(UltraPlus)和 TEM(JEM-2100)观察样品的形貌.

本实验采用静态配气法, 在炜盛 WS-30A 气敏元件测试系统对气敏元件进行气敏性能测

收稿日期:2012-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51072141)

作者简介:林志东(1972-),男,湖北黄冈人,教授,博士,研究方向:纳米材料的制备及应用.

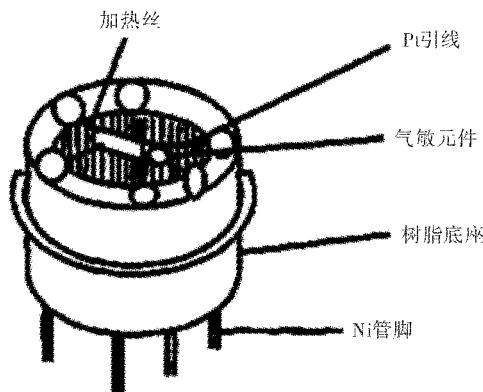


图2 气敏元件外形结构

Fig. 2 Image of the gas sensor's structure

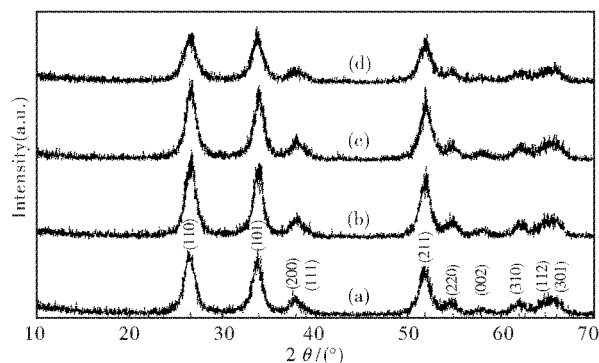
试. 定义气敏元件的灵敏度为  $S = R_a/R_g$ , 式中  $R_a$  和  $R_g$  分别为气敏元件在空气中和通入被测气体稳定后的电阻值.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 X射线衍射仪(XRD)分析

$\text{SnO}_2$  粉体的 XRD 如图 3 所示, (a)(b)(c)(d) 为样品 1、2、3、4 的 XRD 图谱.

XRD 图谱显示出典型的  $\text{SnO}_2$  特征峰, 对照 JCPDS No. 41-1445 卡片可知, 样品皆为四方晶系金红石型  $\text{SnO}_2$ , 其中  $a=b=0.4738\text{ nm}$ ,  $c=0.3187\text{ nm}$ . 主要衍射峰都与标准谱相吻合, 无杂峰且衍射峰较宽. 根据谢乐公式  $D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$  ( $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为衍射峰角度,  $\beta$  为衍射峰的半高宽, 单位为弧度) 计算出纳米  $\text{SnO}_2$  晶粒平均粒径分别为: (a) 6.4 nm; (b) 6.7 nm; (c) 7.3 nm; (d) 7.4 nm, 都为极小纳米颗粒, 纳米效应十分明显, 有助于提高材料的气敏性能.

图3  $\text{SnO}_2$  的 XRD 图谱(样品 1—4)Fig. 3 XRD patterns of  $\text{SnO}_2$  (Samples 1—4)

### 2.2 比表面(BET)分析

图 4 和表 1 是各样品 BET 测试的结果. 如图 4 所示, 当相对压力  $P/P_0$  在 0.42~0.85 的范围内, 吸附-脱附曲线构成一个迟滞环, 而当相对压

力大于 0.60 时, 吸附曲线短暂平缓后上升速率加快, 这说明纳米  $\text{SnO}_2$  粉体中存在大量的孔状结构; 并且据图可知纳米  $\text{SnO}_2$  粉体的孔径分布非常集中, 各样品最可几孔径分别为: (1) 5.8 nm; (2) 5.4 nm; (3) 4.7 nm; (4) 6.1 nm, 进一步说明制备的纳米  $\text{SnO}_2$  粉体具有较均一的多孔状结构.

与文献[12]报道沉淀法制备的  $\text{SnO}_2$  粒径为 24.2 nm 相比, 本文制备出的  $\text{SnO}_2$  粉体粒径都在 10 nm 以下, 再对比四个样品的比表面积, 发现相差并不大, 说明加入一定量 PEG 可以明显减小  $\text{SnO}_2$  的晶粒尺寸、提升其比表面积, 但 PEG 含量的进一步增多却不能对  $\text{SnO}_2$  粒径和比表面积有更大影响, 这是因为当加入少量 PEG 后溶液表面张力急剧下降, 达到一定量后, 加入更多的 PEG, 溶液表面张力值几乎不再变化[13]. 故当  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与 PEG 质量比为 10 时就已经使溶液的表面张力急剧下降, 再增加更多的 PEG, 不会使溶液表面张力有明显降低而产生更大影响.

Song 和 Kang[14] 分别用均匀沉淀法与直接沉淀法制得  $\text{SnO}_2$  的比表面积为 24~44  $\text{m}^2/\text{g}$  与 15~18  $\text{m}^2/\text{g}$ , 而由表 1 可以看出, 本文制备的  $\text{SnO}_2$  比表面积最大是 73.29  $\text{m}^2/\text{g}$ , 最小是 62.48  $\text{m}^2/\text{g}$ , 皆数倍于文献[14]中  $\text{SnO}_2$  的比表面积. 说明以 PEG 修饰, 用沉淀法制得的  $\text{SnO}_2$  具有极高的比表面积, 高比表面积也归因于高比例的 PEG 在溶液中不仅覆盖四氯化锡而且也成为了部分的凝胶, 在烧结过程中变成气体逸出, 这将使  $\text{SnO}_2$  粉体产生更多的气孔的同时使材料比表面积增大. 这种大比表面积的多结构有助于气体更容易扩散到厚膜型气敏元件内部形成气体通道, 对材料的气敏性能的提升发挥重要作用.

表1  $\text{SnO}_2$  的 BET 数据Table 1 The BET data of  $\text{SnO}_2$ 

$m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) :$ $m(\text{PEG})$	应变率/%	比表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔径/nm
2	-0.224	62.48	5.7
4	-0.216	67.06	5.4
8	-0.115	73.29	4.7
10	-0.041	67.24	6.1

### 2.3 扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)分析

SEM 和 TEM 图表明样品 1—4 形貌类似, 图 5 显示的是样品 4 的 SEM 和 TEM 图, SEM 图显示颗粒有团聚堆积, 呈多孔结构, 经超声后测 TEM 显示  $\text{SnO}_2$  颗粒分散明显, 结晶性好, 为典型的金红石型  $\text{SnO}_2$ . 从图可以看出粉体粒径非常小, 晶粒尺寸为 5~10 nm, 与 XRD 表征结果较一致.

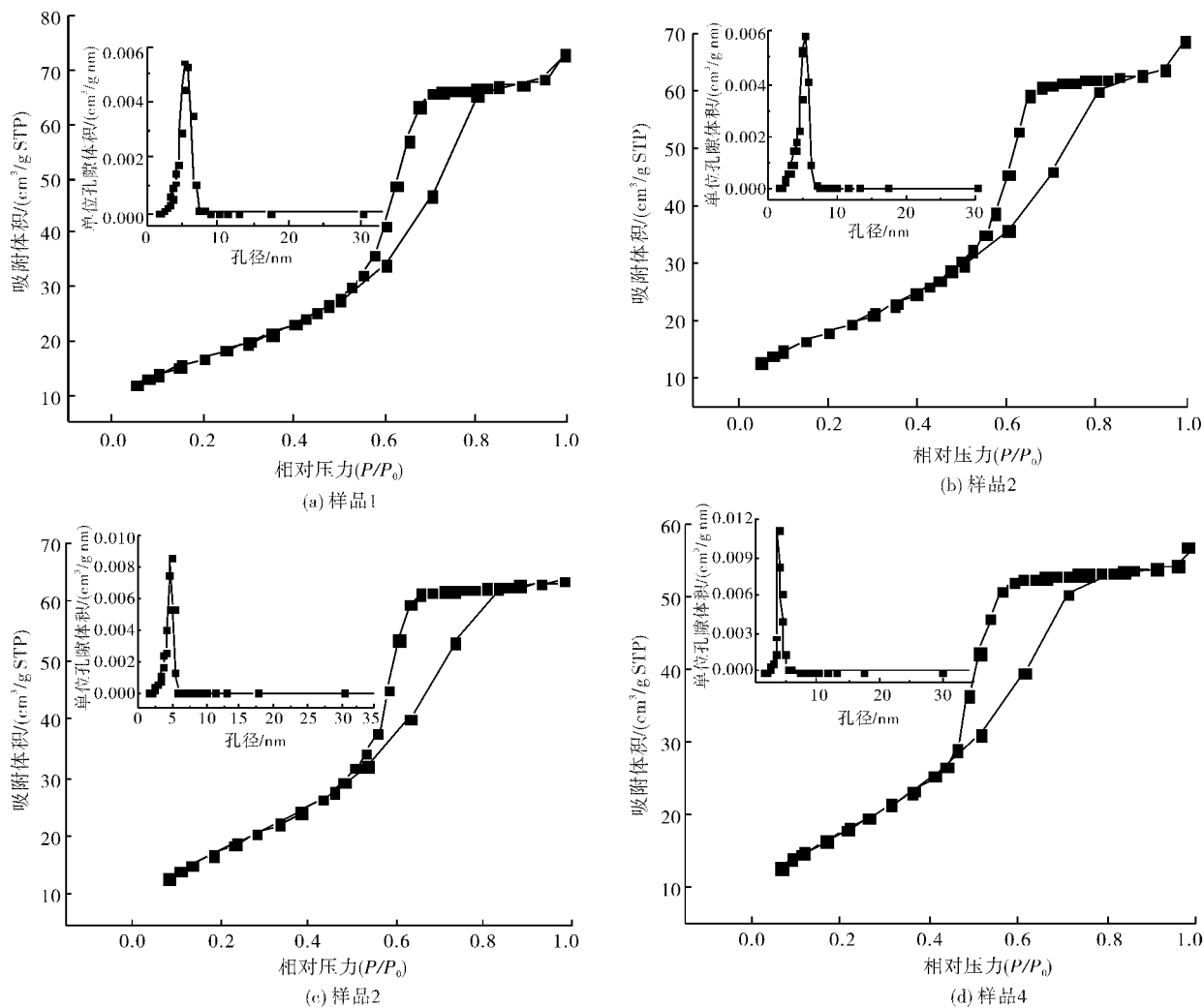


图 4 各样品的吸附/脱附曲线(插入图中为对应孔径分布图)

Fig. 4 Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms of each sample and pore-size distribution(inset)

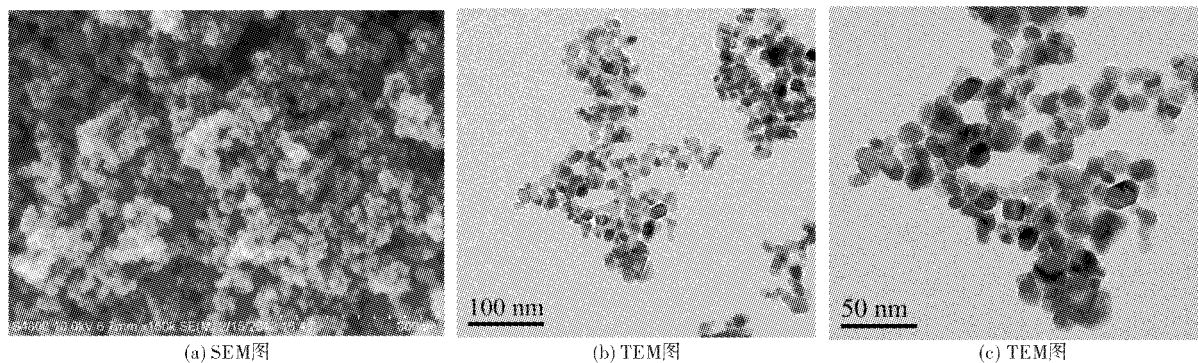


图 5 样品 4 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 5 SEM and TEM images of the sample 4

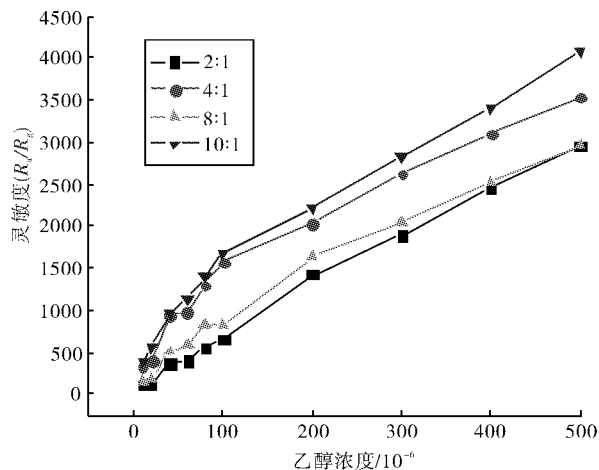
## 2.4 气敏元件的灵敏性能

在环境温度为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度为  $55\%\text{RH}$  的条件下对气敏元件进行测试. 图 6(a) 是工作温度为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 各元件的灵敏度与乙醇浓度的关系; 图 6(b) 是乙醇浓度为  $100\times 10^{-6}$  时, 灵敏度与工作温度的关系; 图 6(c) 为工作温度为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 元件 4 的灵敏度与不同浓度气体的关系.

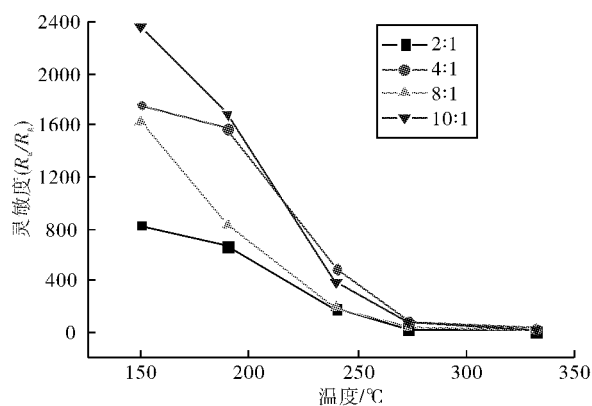
从图 7 可知各元件的灵敏度都非常高, 如图

6(a) 灵敏度随乙醇气体浓度的增大而变大, 呈现较好的线性关系, 图 6(c) 为元件 4 对不同气体的灵敏度的变化趋势与图 6(a) 类似, 说明元件对乙醇、甲醛、丙酮、甲醇等气体都非常灵敏. 从图 6(a) 可以看出, 在工作温度为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 元件 4 对浓度为  $10\times 10^{-6}$  和  $500\times 10^{-6}$  的乙醇灵敏度分别达到 374.3 和 4 076.2, 表现出非常好的灵敏性能. 这是由于制备的  $\text{SnO}_2$  为极小颗粒的纳米材料

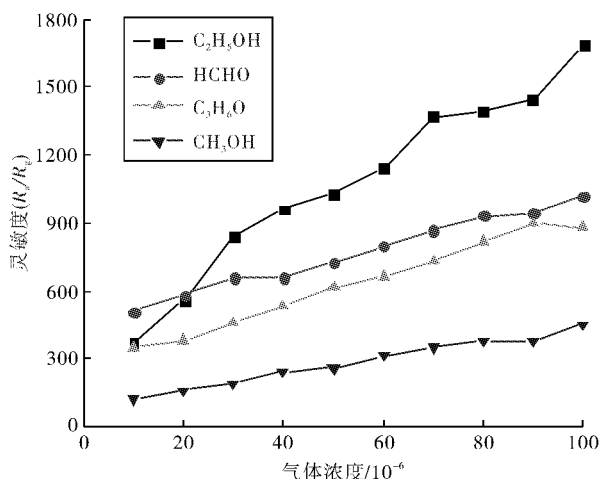
(5~8 nm),具有非常大的比表面积(62.48~73.29 m<sup>2</sup>/g),并且是多孔结构,故材料具有更大的吸附能力和更多的活性中心,并且多孔结构为所测试气体提供更多的通路可使材料更多的对气体进行物理及化学吸附,进而提高其气敏性能。



(a) 190 °C 时对乙醇的灵敏度



(b) 各温度下对乙醇的灵敏度



(c) 元件4对各气体的灵敏度

图6 元件对气体的灵敏度

Fig. 6 Sensitivities of the sensors to gas

当工作温度较低时,热激发的能量较低使元件表面活性较低,与气体相互作用较弱,故一般灵敏度较低;当工作温度高时,热激发能变大,材料

气敏性能升高,但当工作温度更高时,材料表面的物理、化学吸附要弱于解吸速率,表面吸附氧减少,故温度更高时灵敏度也会降低,所以一般气敏元件的灵敏度随温度变化一般会有一个最适工作温度,这时灵敏度最大.但从图6(b)中可以得出随着工作温度的升高,各元件的灵敏度逐渐减小,在所测试温度范围内并没有出现最高灵敏度.这可能是因为制备的气敏材料纳米颗粒极小,材料具有比较强的表面活性;另外材料异常大的比表面积和多孔结构可能使气敏元件所需的热激发能降低,即工作温度大大降低,导致在所测温度范围没有出现灵敏度最大时的工作温度.而这个最佳工作温度应该在更低的温度区间,而当用仪器在更低温度下进行测试时,元件在空气中的电阻超出量程,故未能继续测试更低温度区间下元件的气敏性能。

### 3 结 语

采用  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为原料,PEG 为表面包覆剂,用一种简单的沉淀法制备出粒径为 5~8 nm 四方晶系金红石型  $\text{SnO}_2$  纳米粉体材料,比表面积达到 62.48~73.29 m<sup>2</sup>/g,并对其气敏性能进行了研究.结果表明这种多孔结构、大比表面积的纳米  $\text{SnO}_2$  气敏材料对乙醇、甲醛、丙酮、甲醇等气体都具有非常好的气敏性能.在相对较低的工作温度 190 °C 时,气敏元件对体积分数为  $10 \times 10^{-6}$  的乙醇气体,灵敏度达到 374.3,显示出良好的气敏性能,具有广阔的应用前景。

### 致谢

此项目是在国家自然科学基金(51072141)的资助下完成,感谢国家自然科学基金委员会的支持。

### 参考文献:

- [1] MARTI P E, MACIEJEWSKI M, BAIKER A. Methane combustion over  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  supported on  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M=Mg, Ni and Co) spinels [J]. Appl Catal B: Environ, 1994, 4(2/3): 225-235.
- [2] NIU X, LI H, LIU G. Preparation, characterization and photocatalytic properties of  $\text{REFeO}_3$  (RE = Sm, Eu, Gd) [J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, 232(1/2): 89-93.
- [3] YOKOKAWA H, SAKAI N, HORITA T, et al. Recent developments in solid oxide fuel cell materials [J]. Fuel Cell, 2001, 1(2): 117-131.
- [4] FRANKE M E, KOPLIN T J, SIMON U. Metal

- and metal oxide nanoparticles in chemiresistors; does the nanoscale matter [J]. *Small*, 2006, 2(1): 36-50.
- [5] 陈雪松, 卢秋虹, 王海花, 等. Au 修饰  $\text{SnO}_2$  复合纳米材料的制备和气敏性能[J]. *材料研究学报*, 2012, 26(4): 349-354.
- [6] 刘宾宾, 苏治斌, 路超, 等. 掺杂型  $\text{SnO}_2$  薄膜对乙醇的气敏特性 [J]. *功能材料与器件学报*, 2011, 3(17), 293-296.
- [7] 曾文, 刘天模. 纳米  $\text{SnO}_2$  基气敏元件对甲醛气体的检测 [J]. *纳米技术与精密工程*, 2009, 5(7): 387-391.
- [8] 王兢, 包化成, 吴娜, 等. 掺杂改善  $\text{SnO}_2$  甲醛气敏元件灵敏度特性的研究 [J]. *微纳电子技术*, 2007, 7: 335-338.
- [9] PATIL S B, PATIL P P, MORE M A. Acetone vapor sensing characteristics of cobalt-doped  $\text{SnO}_2$  thin films [J]. *Sens Actuat B*, 2007, 125(1): 126-130.
- [10] 孙红娟, 刘海峰, 彭国江, 等. Pd 掺杂  $\text{SnO}_2$  纳米膜的制备及  $\text{H}_2$  敏感性能研究[J]. *材料导报*, 2011, 14: 28-31.
- [11] 梁慧君, 张静, 姜向东, 等. 纳米  $\text{SnO}_2$  对 CO 的气敏性能研究[J]. *新乡学院学报: 自然科学版*, 2008(1): 37-39.
- [12] 傅刚, 陈环. 氧化铈掺杂制备  $\text{SnO}_2$  棒状晶粒气敏材料的研究[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(6): 920-923.
- [13] 李玲. 表面活性剂与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 18-20.
- [14] SONG K C, KANG Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method[J]. *Materials Letters*, 2000, 42(5): 283-289.

## Preparation and gas-sensing characteristic of polyethylene glycol modified Nano- $\text{SnO}_2$

LIN Zhi-dong, SONG Wen-long, WANG Ke, GUO Chun-liang, CHEN Shuang

(Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  was prepared by precipitation using tin chloride pentahydrate as raw materials and polyethylene glycol as the surfactant. The traditional indirectly heated sintered-type tin oxide gas sensors were prepared by grinding, coating, sintering, soldering, aging the obtained nanocrystalline  $\text{SnO}_2$ . The structure, specific surface area and morphology of the samples of obtained nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Gas sensing property of the sensors to ethanol, formaldehyde, acetone, methanol gases was measured by the static volumetric method. The results show that the particle size of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  is very small with good homogeneity, the particle size is range from 5 to 8 nm; the maximum specific surface area is up to  $73.29 \text{ m}^2/\text{g}$  with porous structure, the size of the most probable pore diameter is between 4.7 and 6.1 nm; the porous structure may be formed in the gas passage, which is conducive to the diffusion of gas molecules to improve the gas sensing performance. The gas sensitivity test shows that all sensors have higher response to ethanol, formaldehyde, acetone, methanol gases. The application of polyethylene glycol modified nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  material has good prospects for gas sensor development.

**Key words:** nanomaterials; porous; sensor; sensitivity; precipitation

本文编辑: 龚晓宁