

掺 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体对 C_2H_2 气敏特性的研究*

范会涛¹ 张彤^{1,†} 漆奇¹ 刘丽^{1,2}

(1 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

(2 吉林大学物理学院朝阳校区物理中心, 长春 130012)

摘要: 用化学沉淀法制备了 SnO_2 纳米材料, 利用 XRD 和 SEM 对合成产物进行了表征. 采用旁热式结构制成了以 SnO_2 为基体材料, 掺杂 Sm_2O_3 的气体传感器. 通过元件对 C_2H_2 气敏特性的测试表明: Sm_2O_3 的掺杂可以明显地提高 SnO_2 气敏材料对 C_2H_2 气体的灵敏度, 当工作温度为 180°C , C_2H_2 浓度为 1000ppm 时, 元件的灵敏度为 64, 响应恢复时间分别为 3 和 20s. 讨论了不同相对湿度对元件气敏特性的影响.

关键词: SnO_2 ; Sm_2O_3 ; C_2H_2 ; 气敏元件; 纳米粉体

EEACC: 7230

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)02-0319-05

1 引言

乙炔是一种易燃易爆气体, 它的爆炸下限为 1.5%. 在电力工业中, 油浸式电力变压器内的绝缘油和固体绝缘会逐渐老化和分解产生各种低分子烃类和 C_2H_2 , CO , CO_2 等气体, 使变压器出现局部过热、局部放电和电弧放电等故障. C_2H_2 是发生放电型故障和高温过热型故障的特征气体, 连续监测 C_2H_2 浓度是非常有必要的. 目前国内外对变压器中 C_2H_2 气体的检测大部分都采用气相色谱法和三比值法^[1]; 日本电气协作研究会又推出了一种改良的三比值法, 习惯称之为电协研法 (cooperative study group, CSG)^[2]; 国内还研制了用氢焰燃烧的方法 (FID 检测器) 在线检测 C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 4 种烃类气体的装置^[3]. 这些技术的特点是准确性高, 但是操作复杂、分析周期性长、设备昂贵、不能连续监测. 相对以上检测方法而言, 半导体气敏元件要轻便得多, 而且计算简单、造价低廉, 在对 C_2H_2 气体的检测中有很好的发展前景.

金属氧化物半导体材料 SnO_2 具有寿命长, 灵敏度高和化学稳定性好等特点, 所以成为气敏元件的首选材料. 贵金属掺杂对 SnO_2 气敏特性有很大影响, 目前已经研制出掺 Th 的乙醛、环六亚甲基四胺 (TMA) 气敏元件; 掺 Pt 的 SO_2 气敏元件; 掺 Pd 的 H_2 , CO 气敏元件; 掺 Ag 的乙醇气敏元件; 掺 Rh 的 CH_4 气敏元件^[4] 等. 稀土元素的掺杂可以改善 SnO_2 材料对特定气体的选择性. 国内 Fang 等人已研制出 CeO_2 - SnO_2 薄膜 H_2S 气敏元件^[5]; 波兰 Teterycz 等人^[6] 研制出 CeO_2 - SnO_2 薄膜 CO 和 CH_4 气敏元件; Teterycz 等人^[7] 又向 SnO_2 材料中掺入 Ce 和 Rh 稀土元素研制出一种丁醇气敏元件; 日本 Kugishima 等人^[8] 研制出以掺 La_2O_3 的 SnO_2 薄

膜乙醛气敏元件. 本文采用纳米 SnO_2 为基体材料, 通过稀土氧化物 Sm_2O_3 的掺杂, 研制成旁热式陶瓷管结构的乙炔气敏元件.

2 实验

2.1 SnO_2 纳米粉体的制备

将一定量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的去离子水中, 使之完全溶解. 分别先后用体积比为 1:1 和 1:4 的氨水进行滴定, 并不断搅拌, pH 值为 3 时滴定完毕. 用 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 温水洗涤, 自然沉降, 再离心洗涤多次, 直至用 AgNO_3 (0.3%) 检测不到沉淀中的氯离子为止. 将得到的沉淀物置于红外灯下烘干, 研磨后在马弗炉中以 500°C 左右高温煅烧 2h, 得到 SnO_2 纳米粉体. 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-Ra with $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{nm}$) 测定 SnO_2 纳米粉体的晶体结构.

2.2 元件制作及测试

在一定的 SnO_2 基体材料中掺入不同量的 Sm_2O_3 , 经充分研磨后在 600°C 煅烧 2h, 然后降至室温得到掺 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体, 利用 X 射线衍射仪测定掺杂 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体的晶体结构; 利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6700F) 观察该材料的分散情况和颗粒的形貌、尺寸大小. 将 SnO_2 和 Sm_2O_3 混合物充分研磨成浆料后涂在陶瓷管上, 600°C 烧结 2h 即制作成烧结型旁热式气体传感器, 结构如图 1 所示.

将元件焊在测试管座上, 在空气中老化 ($I_H = 90\text{mA}$) 24h 之后, 利用青岛大学研制的 RQ-1 型气敏元件特性测试仪测试该元件的气敏特性. 其测试电路如图 2 所示. 图中 R_L 为测量回路取样电阻, V_C 为测量回路

* 吉林省科技厅 (批准号: 20060528) 和低维材料及其应用技术教育部国家重点实验室开放基金 (批准号: KF0706) 资助项目

† 通信作者. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

2007-08-01 收到, 2007-09-19 定稿

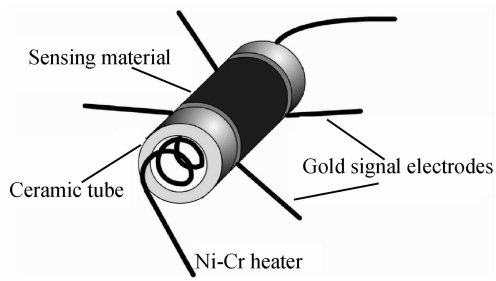


图 1 烧结型旁热式气敏传感器结构图

Fig.1 Schematic image of the sintered gas sensor structure

输入端电压, V_H 是加热电压, 其值根据具体实验进行选择.

在实验中我们采用静态配气法. 按照这种配气方法, 被测气体浓度可通过改变注入测试瓶气体体积进行调整. 计算方法如下:

$$Q = VC \times 10^{-6} \times (273 + T_R) / (273 + T_B)$$

式中 Q 为注入气体的体积 (ml); V 为测试瓶体积 (ml); C 为所要配制气体的气体浓度 (ppm); T_R 为测试环境温度 ($^{\circ}\text{C}$); T_B 为测试瓶内的温度 ($^{\circ}\text{C}$). 配气时, 先用机械泵将测试瓶内的空气抽成负压, 然后用注射器向测试瓶内注入相应体积的测试气体, 最后向测试瓶内通入适量的大气, 使瓶外与瓶内的压强一致, 即可进行测试.

3 结果与讨论

3.1 SnO_2 材料的分析表征

图 3 是烧结温度为 600°C 时 Sm_2O_3 的掺杂量分别为 0wt%, 2wt%, 4wt%, 6wt%, 8wt% 的 SnO_2 纳米粉体的相结构图 (XRD). 从图 3 中可看出, 掺杂有 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体谱与纯 SnO_2 纳米粉体谱对照得很好, 均为金红石结构, 并都符合标准卡的峰值. 图中并没有观察到 Sm^{3+} 化合物 Sm_2O_3 的 X 射线衍射峰, 这可能是由于 Sm^{3+} 掺杂量太少的缘故.

由纯的 SnO_2 纳米粉体 SEM 照片和掺杂比为 6wt% Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体 SEM 照片可看出, 二者均为均匀的球形纳米颗粒, 形状较规则, 分散性较好;

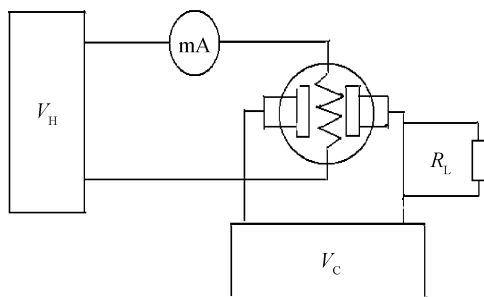
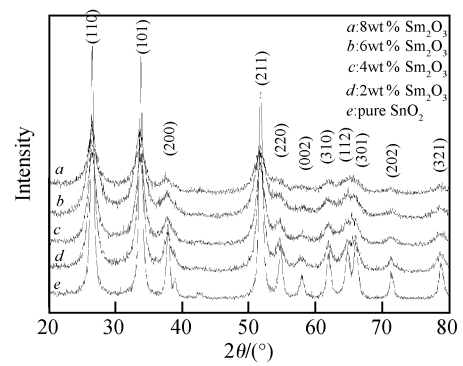
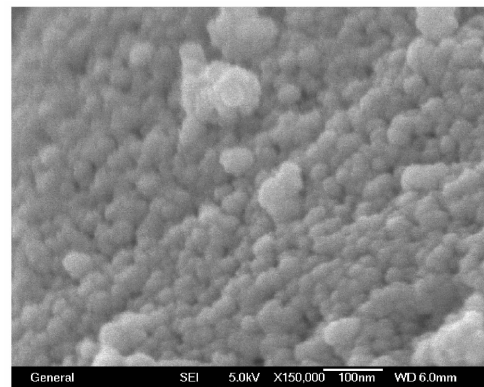


图 2 基本测试电路图

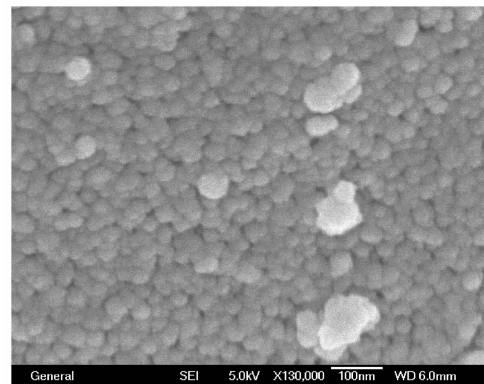
Fig.2 Schematic image of test circuit

图 3 掺入不同量 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of different Sm_2O_3 -doped SnO_2 图 4 纯 SnO_2 纳米粉体的 SEM 照片Fig.4 SEM image of pure SnO_2

颗粒很细小, 二者的颗粒尺寸分布在 $20\sim 30\text{nm}$. 由此可见 Sm_2O_3 的掺入并没对 SnO_2 纳米粉体颗粒形状和大小产生较大影响.

3.2 元件的工作温度对灵敏度的影响

图 6 给出分别由掺杂 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体与纯的 SnO_2 纳米粉体制作的烧结型旁热式气敏元件, 在不同工作温度条件下, 对浓度为 1000ppm C_2H_2 气体的灵敏度. 定义灵敏度为 R_a/R_g , 其中 R_a 为元件在空气中的电阻值, R_g 为元件在被检测气体中的电阻值. 元

图 5 掺杂比为 6wt% Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体的 SEM 照片Fig.5 SEM image of 6wt% Sm_2O_3 -doped SnO_2

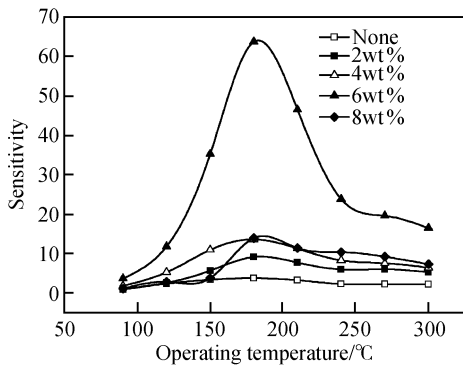


图 6 元件的灵敏度与工作温度关系曲线

Fig.6 Dependence of the Sm_2O_3 -doped SnO_2 sensor sensitivity to C_2H_2 on the operating temperature

件的工作温度是由加热电流 I_H 来控制 and 调节的. 纯 SnO_2 纳米粉体制作的气敏元件对 C_2H_2 灵敏度很低, 掺入稀土氧化物 Sm_2O_3 后灵敏度变大, 当稀土氧化物 Sm_2O_3 的比例达到 SnO_2 的 6wt% 时, 灵敏度最大. 掺入 6wt% 稀土氧化物 Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体制作的气敏元件, 其灵敏度先是随着工作温度的升高逐渐增大, 在工作温度为 180°C 时, 达到最大值 64, 随后当温度继续升高时, 元件灵敏度开始降低. 这是由于工作温度偏低时元件的表面活性较低, 达不到反应所需的激活能, 与 C_2H_2 气体的作用较弱, 因而灵敏度较低; 工作温度偏高时, 则材料表面化学吸附氧的解吸速率大于吸附速率, 其表面化学吸附氧的密度减小, 导致参与反应的 C_2H_2 气体分子数目减少, 同样会引起气敏性能的降低^[9]. 故对于掺杂 6wt% 的 Sm_2O_3 的 SnO_2 粉体制得的气敏元件而言, 其最佳工作温度为 180°C . 在最佳工作温度的条件下, 掺入 Sm_2O_3 的 SnO_2 制作的元件灵敏度为纯 SnO_2 材料制作的元件灵敏度的 17 倍左右, 所以 Sm_2O_3 的掺入能有效提高 SnO_2 纳米材料对 C_2H_2 气体的敏感特性. 以下是针对掺 6wt% Sm_2O_3 的 SnO_2 纳米粉体制作的气敏元件的敏感特性测试.

实验测试了气敏元件在 180°C 的工作温度下对不同浓度 C_2H_2 气体的灵敏度, 结果如图 7 所示. 元件对于低浓度的 C_2H_2 气体仍然具有较好的反应特性, 对浓

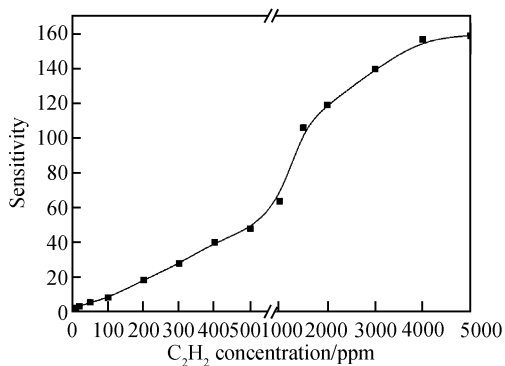


图 7 元件灵敏度与 C_2H_2 浓度的关系曲线

Fig.7 Sensitivity of the Sm_2O_3 -doped SnO_2 sensor versus C_2H_2 concentration

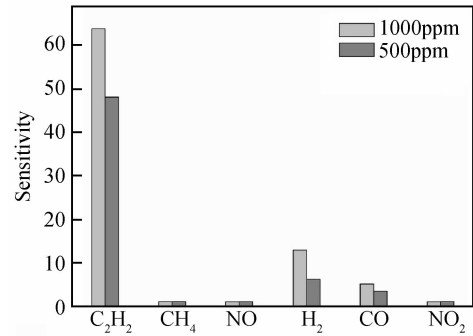


图 8 元件在 180°C 的工作温度下对不同气体的灵敏度

Fig.8 Sensitivity of the sensor to different gases at the operating temperature of 180°C

度为 10ppm 的 C_2H_2 气体灵敏度为 2.5, 对浓度为 20ppm 的 C_2H_2 气体灵敏度为 3.4, 并且元件在 C_2H_2 气体浓度为 10~500ppm 范围内, 灵敏度与浓度保持良好的线性关系. 当 C_2H_2 浓度高于 500ppm 时, 元件灵敏度随浓度的变化开始逐渐减缓, 并在 C_2H_2 气体浓度为 4000ppm 左右达到饱和(灵敏度为 157).

3.3 元件的选择特性

在 180°C 的工作温度下, 气敏元件的选择性如图 8 所示. 对体积分数均为 1000 和 500ppm 的不同气体, 元件对 C_2H_2 气体的灵敏度明显高于对其他气体的灵敏度, 由此可知元件具有良好的选择性, 可以工作在以上不同的气氛环境中.

3.4 元件的响应恢复特性

为了检测器件的响应恢复速度, 我们测量了元件对不同浓度的 C_2H_2 气体的响应恢复特性. 定义响应时间 t_{r1} 为元件接触被测气体后, 电阻由 R_a 变化到 $R_a - 90\%$ ($R_a - R_g$) 所需的时间; 恢复时间 t_{r2} 为元件脱离被测气体后, 电阻由 R_g 恢复到 $R_g + 90\%$ ($R_a - R_g$) 所用的时间. 图 9 给出工作温度为 180°C 条件下, 元件对不同浓度的 C_2H_2 的响应恢复曲线. 由图 9 看出随 C_2H_2 浓度的增加, 气敏元件的响应时间 t_{r1} 逐渐变小, 恢复时间 t_{r2} 逐渐变大. 当 C_2H_2 浓度为 10ppm 时, 气敏元件的响应

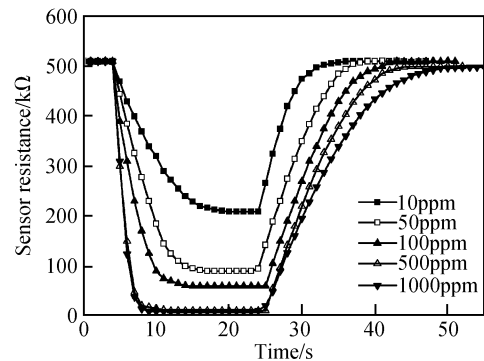


图 9 元件对不同浓度 C_2H_2 气体的响应恢复曲线

Fig.9 Response-recovery curves of the sensor to different concentration C_2H_2

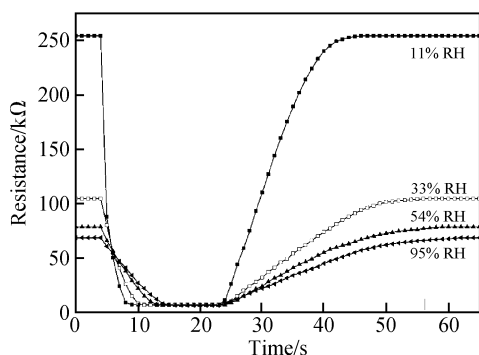


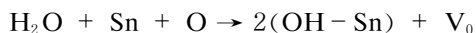
图 10 元件在不同相对湿度环境下对 1000ppm C_2H_2 的响应恢复曲线
Fig. 10 Response-recovery curves of the sensor to 1000ppm C_2H_2 tested at different RH

时间 t_{r1} 约为 10s, 恢复时间 t_{r2} 约为 7s; 当 C_2H_2 浓度为 1000ppm 时, 气敏元件的响应时间 t_{r1} 约为 3s, 恢复时间 t_{r2} 约为 20s, 该元件有着快速的响应恢复特性。

3.5 不同湿度环境下元件的响应恢复特性

湿度对于 SnO_2 气敏元件有强烈的影响, 有些元件在相对湿度达到一定数值时甚至无法检测气体^[10]. 为了检测掺杂 Sm_2O_3 的 SnO_2 元件的抗湿性, 我们将元件分别在低湿(11% 与 33% RH)、中湿(54% RH)与高湿(95% RH)的环境中测试其响应恢复特性, 测试的工作温度为 $180^\circ C$, 其结果如图 10 所示. 湿度对于元件在空气中的电阻 R_a 及在 1000ppm C_2H_2 气氛中的电阻 R_g 都有影响; 处在不同相对湿度环境中的元件对 1000 ppm C_2H_2 气体灵敏度也有一定的变化, 具体数值如表 1 所示. 可以看出虽然湿度对气敏元件的电阻影响大, 但是元件仍然具有较高的灵敏度, 达到了应用的要求, 因此元件能够在不同的湿度条件下工作。

湿度对于 SnO_2 器件的影响已经广为报道, 其机理解释集中在两个方面: 第一, 水分子被吸附在元件敏感材料的表面, 解离出来的质子 H^+ 与 OH^- 使敏感材料表面电导率增加, 从而使元件的电阻降低^[11,12]. 第二, OH^- 与晶格氧反应导致了 O 空位的产生, 因此元件的电阻下降, 其具体反应过程如下式^[13]:



元件在不同湿度环境下灵敏度的变化主要因为水分子吸附在敏感材料表面, 使得元件的初始电阻降低, 另外, 由于水分子的吸附使得敏感材料能够直接接触 C_2H_2 分子的有效面积减小, 阻碍 C_2H_2 与 SnO_2 表面吸附氧的反应. 由于水分子的作用使得元件的响应和恢复速度都减小, 在图 10 中可以清楚地看出响应时间 t_{r1} 与恢复时间 t_{r2} 随着湿度的增加都有所增大。

表 1 元件处于不同相对湿度环境中电阻 R_a , R_g 及灵敏度值

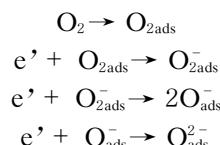
Table 1 R_a , R_g and sensitivity of the sensor testing at different RH

Relative humidity	Dry air	11% RH	33% RH	54% RH	95% RH
$R_a/k\Omega$	510	254	104.5	78.5	68.5
$R_g/k\Omega$	8	7	6.6	6.5	7.5
Sensitivity	64	36.3	15.8	12	9.2

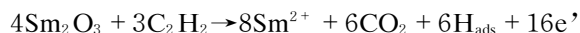
4 气敏机理的分析

由本实验的测试结果可知, 稀土氧化物 Sm_2O_3 的掺入, 可以明显地改善 SnO_2 对 C_2H_2 气体的灵敏度. 我们对这种乙炔气敏元件的敏感机理分析如下:

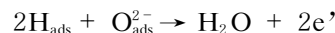
气敏元件通常都是置于大气中工作的, 因此空气中的氧被吸附在气敏元件上, 形成高阻状态. 氧在金属半导体 SnO_2 表面的吸附过程可表示为^[14]:



乙炔的化学性质很活泼, 它的碳三键有极强的电负性, 这使得 C—H 键的电子云更靠近碳原子. 当乙炔发生氧化还原反应时会增加 C—H 键的极化, 使得乙炔中的氢原子容易发生解离. 当掺入稀土氧化物 Sm_2O_3 时, Sm_2O_3 会与乙炔发生氧化还原反应, 离子半径为 96.4pm 的 Sm^{3+} 易被还原成半径为 111.0pm^[15] 的 Sm^{2+} , 同时释放出大量电子. 反应的进行使得敏感材料对乙炔的吸附力增强, 反应过程可表示为:



乙炔与 Sm_2O_3 发生氧化还原反应时解离出更多的氢原子, 解离的氢原子与敏感材料 SnO_2 表面吸附的氧反应, 释放出电子, 反应方程式如下:



由于电子增多使得 SnO_2 阻值下降较大, 元件表现出良好的气敏性。

5 结论

以化学沉淀法制备的 SnO_2 纳米材料为基体, 掺入稀土氧化物 Sm_2O_3 制作的烧结型旁热式气敏元件对 C_2H_2 气体有着很高的灵敏度. 在 $180^\circ C$ 工作温度下对浓度为 10ppm C_2H_2 气体灵敏度为 2.5. 对浓度为 1000ppm C_2H_2 气体灵敏度为 64, 响应和恢复时间分别为 3 和 20s. 元件能够在不同的相对湿度条件下工作。

参考文献

- [1] Shi Baozhuang, Zhou Liangcai, Rui Dongyang. The introduction of the on-line insulation monitoring technique for oil-immersed type transformers. Guangdong Electric Power, 1999, 12(2): 45 (in Chinese) [史保壮, 周良才, 芮冬阳. 变压器绝缘在线监测技术简介. 广东电力, 1999, 12(2): 45]
- [2] Qian Zhiyin, Lu Zhihao, Lou Qimin, et al. Overview of analysis and diagnosis of the dissolved gas in transformer oil. High Voltage Apparatus, 2002, 38 (6): 34 (in Chinese) [钱之银, 陆志浩, 楼其民, 等. 变压器油中溶解气体判断方法综述. 高压电器, 2002, 38 (6): 34]
- [3] Zhang Ligang. Relation between the composition & contents of dissolved gases in transformer oil and insulation fault diagnosis of oil-filled power equipment. Transformer, 2000, 37(3): 39 (in Chinese) [张利刚. 变压器油中溶解气体的成分和含量与充油电力设

- 备绝缘故障诊断的关系. 变压器, 2002, 37(3): 39]
- [4] Yang Huaming, Du Chunfang, Ouyang Jing, et al. Research progress on doped SnO_2 gas nanosensors. *Micronanoelectronic Technology*, 2005, 42(4): 145 (in Chinese) [杨华明, 杜春芳, 欧阳静, 等. 掺杂纳米 SnO_2 气敏传感器的研究进展. 微纳电子技术, 2005, 42(4): 145]
- [5] Fang Guojia, Liu Zuli, Liu Chuanqing, et al. Room temperature H_2S sensing properties and mechanism of CeO_2 - SnO_2 sol-gel thin films. *Sensors and Actuators B*, 2000, 66: 46
- [6] Tetrycz H, Licznerski B W, Nitsch K, et al. Anomalous behaviour of new thick film gas sensitive composition. *Sensors and Actuators B*, 1998, 47: 153
- [7] Tetrycz H, Klimkiewicz R, Łaniecki M, et al. Study on physico-chemical properties of tin dioxide based gas sensitive materials used in condensation reactions of n-butanol. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 274: 49
- [8] Kugishima M, Shimano K, Yamazoe N. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ sensing properties for thick film sensor using La_2O_3 -modified SnO_2 . *Sensors and Actuators B*, 2006, 118: 171
- [9] Wei Shaohong, Zhang Yan, Zhu Huimin, et al. Preparation of doping WO_3 nano-powder and its gas sensing property to NO_2 . *Electronic Components & Materials*, 2006, 25(9): 16 (in Chinese) [魏少红, 张岩, 朱会敏, 等. 掺 SiO_2 的 WO_3 纳米粉体的合成及其 NO_2 气敏特性. 电子元件与材料, 2006, 25(9): 16]
- [10] Ling Z, Leach C. The effect of relative humidity on the NO_2 sensitivity of a SnO_2/WO_3 heterojunction gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 2004, 102: 102
- [11] Tai W P, Oh J H. Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO_2 - SnO_2 thin films. *Sensors and Actuators B*, 2002, 85: 154
- [12] Tai W P, Oh J H. Preparation and humidity sensing behaviors of nanocrystalline $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ bilayered films. *Thin Solid Films*, 2002, 422: 220
- [13] Gong J, Chen Q, Lian M R, et al. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO_2 H_2S sensor. *Sensors and Actuators B*, 2006, 114: 32
- [14] Zhao Heyun, Li Yuehua, Liu Qingju, et al. Study on the gas property of the sensor based on SnO_2 nanorods. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(6): 2514 (in Chinese) [赵鹤云, 李跃华, 柳清菊, 等. SnO_2 纳米棒一维纳米材料气敏特性研究. 传感技术学报, 2006, 19(6): 2514]
- [15] Zhang Ruohua. *Lanthanide chemistry*. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1987 [张若桦. 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1987]

Preparation and C_2H_2 Sensing Characteristics of Sm_2O_3 -Doped SnO_2 Gas Sensors*

Fan Huitao¹, Zhang Tong^{1,†}, Qi Qi¹, and Liu Li^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(2 College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Sm_2O_3 -doped SnO_2 nano powders are prepared with chemical deposition and characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The studies reveal that the addition of Sm_2O_3 improves the C_2H_2 sensing properties of the SnO_2 gas sensor. The best performance of the sensor is obtained at an operating temperature of 180°C . The sensor exhibits high sensitivity (64 to 1000 ppm vol. ratio C_2H_2) and rapid response and recovery (about 3 and 17s, respectively). The effect of humidity on the sensor's response to C_2H_2 is also investigated.

Key words: SnO_2 ; Sm_2O_3 ; C_2H_2 ; gas sensor; nano powder

EEACC: 7230

Article ID: 0253-4177(2008)02-0319-05

* Project supported by the Science and Technology Office of Jilin Province (No. 2006528) and the Open Program of Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of the Ministry of Education (No. KF0706)

† Corresponding author. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

Received 1 August 2007, revised manuscript received 19 September 2007

©2008 Chinese Institute of Electronics