

基于半导体纳米 SnO₂ 构建的气敏传感器的应用研究进展

杨磊¹, 张慧², 王超¹, 刘振¹, 颜兆庆¹, 张勇¹, 魏琴¹

(1. 济南大学 山东省高校化学传感分析重点实验室, 化学化工学院, 山东 济南 250022;

2. 山东城市建设职业学院 市政与环境工程系, 山东, 济南 250103)

摘要: SnO₂ 是传统的气敏材料, 由于其具有间隙锡离子和氧空位的特性, 使得气体更容易吸附在材料表面, 从而显示出更好的气敏性质. 通过把 SnO₂ 进行贵金属附载掺杂和多种气敏性半导体氧化物的复合, 探讨了一系列性能良好的气敏传感器, 阐述了 SnO₂ 气敏传感的最新进展.

关键词: SnO₂; 气敏传感; 贵金属; 复合氧化物

中图分类号: TN929.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2015)02-0088-05

近年来, 随着国民经济的快速发展和人民生活水平的不断提高, 我们的生存环境也越来越受到了人们的关注, 尤其是有毒有害气体对于大气的污染, 这就促使了气敏传感器的开发和研制. 气敏传感广泛应用于煤矿瓦斯的检测^[1], 室内外空气质量的监控^[2], 食品药品工作环境的监测和醉酒驾车、汽车尾气的快速鉴定^[3]. 目前, 科研工作者已经开发出了多种气敏传感器, 如检测 CH₄、CO 等可燃性气体^[1], NH₃、NO_x 等无机有毒气体^[4], 乙醇、苯类等有机有毒气体^[5]的各种传感器. 尤其是 SnO₂ 气敏传感器在材料合成与加工的优化、工作条件的降低、选择性的专一、稳定性的增强、灵敏度的升高以及检出限的降低都在不断的完善^[4].

1 SnO₂ 气敏材料研究的新进展

SnO₂ 气敏材料的研究已经相当纯熟, 从研究初级阶段单纯的 SnO₂ 材料, 到后来的贵金属掺杂, 再由不同类型的气敏材料相互机械的混合, 到复合型氧化物的成功合成, SnO₂ 气敏材料的研究日臻完善.

1.1 纯 SnO₂ 的气敏性研究进展

对于单纯的纳米 SnO₂ 气敏材料, 传统的合成方

法大都是溶剂热法、溶胶凝胶法、微乳液法、化学气相沉积等液相合成方法^[6-8]. 虽然这些合成方法具有便于操作、方法简单、价格低廉等优点, 但是这种合成的纳米颗粒不能定向生长, 且其气敏传感器的灵敏度也落后于像溅射法^[9]、基质辅助脉冲激光蒸发法^[10]、喷雾凝胶热解法^[11]等.

合成方法不同、纳米材料的存在状态不同等条件会相互制约, 并会直接影响传感器的灵敏度. 综合考虑, 材料的比表面积越大, 合成方法越精细, 其气敏传感性能越好, 见表 1.

1.2 贵金属掺杂 SnO₂ 的气敏性研究进展

随着纳米 SnO₂ 的气敏性研究日益成熟, 促使科研工作者们对 SnO₂ 进行附载杂化, 贵金属就成了优先的选择. 贵金属不仅能够活化传感材料表面, 而且还可以借助贵金属较强的催化活性, 促进气体分子在材料表面的氧化还原反应.

贵金属的附载杂化, 使得纳米 SnO₂ 的气敏灵敏度更高, 检测限更低. In-Sung Hwang 等^[19]研究了 Ag 附载的 SnO₂ 纳米线, 其在 450 °C、77.5 mg/mL 时, 对乙醇的灵敏度比纯 SnO₂ 高出 3.7 倍. Bahrami B 等^[20]通过共沉淀法制备了金附载的纳米 SnO₂ 传感器, 研究发现在甲烷和丙烷共存气氛中, 该传感器

收稿日期: 2015-06-25; 修订日期: 2015-06-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21375047, 21175057).

作者简介: 杨磊(1994-), 男, 本科, 主要从事气敏传感、生物传感领域的研究. E-mail: yanglei_19940831@163.com

通信作者: 魏琴(1961-), 女, 教授, 《分析测试技术与仪器》编委, 主要从事生物传感、食品分析、环境分析治理等方面的研究.

E-mail: sdjndxwq@163.com

表1 纯 SnO₂ 的气敏性研究进展
Table 1 Development of SnO₂ gas sensor

作者	SnO ₂ 气敏材料 存在状态	合成方法	检测对象	检测结果	备注
Shen Y 等 ^[12]	SnO ₂ 薄膜	溅射法	H ₂	灵敏度良好	气敏性与薄膜密度有关 而与晶粒大小无关
Wang B 等 ^[13]	SnO ₂ 纳米线	热蒸发 自组装	H ₂	S=0.4 (818 μg/mL)	该实验室将 SnO ₂ 与活性炭 粉蒸发在相互交叉的 Cd-Au 电极上
	SnO ₂ 纳米棒			S=0.4 (40.9 mg/mL)	
Markus Graf 等 ^[14]	SnO ₂ 纳米薄膜	化学气相沉积 微热板法	CO	S=0.18 (818 μg/mL)	—
	SnO ₂ 纳米棒			22.9 μg/mL 可检	
Ying liu 等 ^[15]	SnO ₂ 多孔薄膜	化学气相沉积	C ₂ H ₅ OH	1.88 mg/mL 可检	薄膜厚度小于 1 μm, 晶粒尺寸小于 30 nm
Di Zhang 等 ^[16]	分层的多孔 SnO ₂ 微反应器	溶胶凝胶法 水热合成法	NO ₂	S=219.5 (94.1 mg/mL)	—
Liang Shi 等 ^[17]	SnO ₂ 纳米线	温和水热法 (聚碳酸酯 为模板)	C ₂ H ₅ OH	S(45 °C)=7 (88.1 mg/mL)	检测结果显示在 17.6 ~ 212 mg/mL 范围内, 灵敏度与乙醇浓度 近似呈线性关系
	SnO ₂ 纳米管			S(45 °C)=20 (212 mg/mL)	
Zhiwen Chen 等 ^[18]	不规则 SnO ₂ 薄膜碎片	脉冲激光沉积	CO	S(45 °C)=78 (1.07 mg/mL)	随温度升高,其 灵敏度增加

表中 S 为电表灵敏度, $S=R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$, 其中 R_{gas} 表示气敏元件在待测气体中的电阻值, R_{air} 表示气敏元件在空气中的电阻值。

对于 CO 有高的灵敏度及低的检出限。并且在相同情况下,与纯 SnO₂ 气敏传感器相比较,该传感器具有更高地灵敏度、选择性与更低的检出限。而彭士元等^[21]将 Pt 和 Cs₂O 混合掺杂在 SnO₂ 气敏传感器薄膜上,该气敏元件对 CH₄ 表现出了极佳的灵敏度和选择性。具体分析认为 Cs₂O 能够增加氧原子的吸附并将氧传送到催化活化反应区,而 Pt 作为燃烧催化剂,加速了气敏传感的速度和反应时间。

同时, Pd 作为贵金属的一种,具有极其优良的特性,如表 2 所示。

有 Au、Pt、Pd 等贵金属附载的 SnO₂ 纳米晶材料呈现出比纯 SnO₂ 纳米晶材料更加良好的气敏性,尤其是当有贵金属 Pd 的附载,其气敏性质尤为显著。

1.3 SnO₂ 复合氧化物的气敏研究进展

由于纯 SnO₂ 气敏材料对于气体的选择性、灵敏度和检出限有一定的局限性,而复合氧化物的研究表现出了很强的协同效应,使得复合氧化物气敏性的研究日渐受到科研工作者的青睐。

Wang J X^[27]研究了 Sn 和 Zn 的复合氧化物,实验表明在 350 °C 时,气敏元件对 164.3 μg/mL 的 CO 具有很高的响应。娄向东等^[28]采用溶解热解法在乙酸中制备了 ZnSnO₃ 复合氧化物,研究表明其气敏元件在 175 °C 条件下对体积分数都是 50×10⁻⁶ 的 H₂S 及 C₂H₅OH 气体的灵敏度分别为 53 和 47。Justin T McCue 等^[29]制备了 SnO₂-In₂O₃ 复合氧化物,其在 700 °C 时对 CO 的灵敏度为 15,而纯 SnO₂

表2 Pd-SnO₂ 的气敏性质研究进展
Table 2 Development of Pd-SnO₂ gas sensing properties

作者	Pd-SnO ₂ 气敏材料 存在状态	合成方法	检测对象	检测结果	备注
Masayoshi Yuasa 等 ^[22]	0.125 mol % Pd/SnO ₂	溶胶凝胶法	H ₂	S(300 °C) = 900 (8.5 mg/mL)	—
Shik Chi Tsang 等 ^[23]	1% (W/W) Pd/SnO ₂	烘炉干燥 煅烧	1% 丁烷/空气 1% 丁烷/N ₂	S(300 °C) = 780.4 S(300 °C) = 10.02	—
M. Graf 等 ^[24]	0.2 和 3 wt % Pd/SnO ₂	微热板法	CO CH ₄	1.14 mg/mL 可检 65.4 mg/mL 可检	—
Wancheng Li 等 ^[25]	2 mol % Pd/SnO ₂	水热合成法	CO	20.2 mg/mL 可检	150 °C
Hongnan Zhang 等 ^[26]	3 wt % Pd/ SnO ₂	煅烧法 静电纺丝技术	H ₂	99.2 μg/mL 可检	280 °C

在此条件下的灵敏度为 5.5,远小于铜锡复合氧化物;而在 800 °C 时,其对 CO 的灵敏度为 4.5,在此条件下,纯 SnO₂ 的灵敏度为 1.9,也小于铜锡复合氧化物。

由上述研究可知,较单纯的 SnO₂ 来说,锡与锌、铜等金属复合的氧化物具有非常良好的气敏性质。

2 结论与展望

随着科学技术的不断发展,气敏传感器更加微型化、集成化、功能化^[30-33],且 SnO₂ 材料暴露在像 CO、CH₄、O₃ 等气体中,在 250 ~ 350 °C 之间其电阻值有较大的改变,并且在数月之内会有相当大的稳定性^[34-36]。SnO₂ 半导体气敏材料的研究日臻完善,出现了更高灵敏度、更低检出限、更短反应时间的各种 SnO₂ 及其复合材料^[37-39]。但是像贵金属长期在环境中工作会中毒失效,复合氧化物的不稳定性都制约着材料的进一步研究发展,所以,对 SnO₂ 气敏材料的研究任重而道远。

参考文献:

[1] Naoyoshi M, Takuya S, Makoto K, et al. Characterization of Pt-doped SnO₂ catalyst for a high-performance micro gas sensor [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15:17 938-17 946.

[2] Yumin Zhang, Qingju Liu, Jin Zhang, et al. A highly sensitive and selective formaldehyde gas sensor using a molecular imprinting technique based on Ag-LaFeO₃

[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2:10 067-10 072.

- [3] Dominic J W, Julien G, Valeska P T, et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44:4 290-4 321.
- [4] Yixin L, Joseph P, Xiangcheng S, et al. Solid-state gas sensors for high temperature applications—a review [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2:9 919-9 943.
- [5] Haghghi F, Talebpour Z, Sanati-Nezhad A. Through the years with on-a-chip gas chromatography: a review [J]. *Lab Chip*, 2015, 15:2 559-2 575.
- [6] Séverine B, Lydie V, Zoe T, et al. Immobilization of ionic liquids in translucent tin dioxide monoliths by sol-gel processing [J]. *Dalton Trans*, 2009, 8(8):1 307-1 313.
- [7] Laetitia R, Odile B, Hassan S, et al. Nanoscaled tin dioxide films processed from organotin-based hybrid materials: an organometallic route toward metal oxide gas sensors [J]. *Nanoscale*, 2012, 4:6 806-6 813.
- [8] Congde Huo, Tak Hang Chan. A novel liquid-phase strategy for organic synthesis using organic ions as soluble supports [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2 977-3 006.
- [9] Ruma Ghosh, Arpan Kumar Nayak, Sumita Santra, et al. Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/tin oxide hybrid films [J]. *RSC Adv*, 2015, 5:50 165-50 173.
- [10] Luyo C, Fabregas I, Reyes L, et al. SnO₂ thin films prepared by a spray gel pyrolysis: influence of sol

- properties on film morphologies[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516: 25-33.
- [11] Yu H, Wang S, Xiao C, et al. Enhanced acetone gas sensing properties by aurelia-like SnO₂ micro-nanostructures [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17:4 316-4 324.
- [12] Shen Y, Yamazaki T, Liu Z, et al. Porous SnO₂ sputtered films with high sensitivity at low operation temperature[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5 111-5 117.
- [13] Wang B, Zhu L F, Yang Y H, et al. Fabrication of a SnO₂ nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6 643-6 647.
- [14] Markus Graf, Diego Barrettino, Stefano Taschini, et al. Metal oxide-based monolithic complementary metal oxide semiconductor gas sensor microsystem[J]. *Anal Chem*, 2004, 76:4 437-4 445.
- [15] Ying Liu, Erik Koep, Meilin Liu. A highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition[J]. *Chem Mater*, 2005, 17:3 997-4 000.
- [16] Fang Song, Huilan Su, Jie Han, et al. Bioinspired hierarchical tin oxide scaffolds for enhanced gas sensing properties[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10 274-10 281.
- [17] Liang Shi, Hailin Lin. Preparation of band gap tunable SnO₂ nanotubes and their ethanol sensing properties [J]. *Langmuir*, 2011, 27:3 977-3 981.
- [18] Zhiwen Chen, Dengyu Pan, Bing Zhao, et al. Insight on fractal assessment strategies for tin dioxide thin films [J]. *ACS nano*, 2012, 4:1 202-1 208.
- [19] In-Sung Hwang, Joong-Ki Choi, Jong-Heun Lee, et al. Facile control of C₂H₅OH sensing characteristics by decorating discrete Ag nanoclusters on SnO₂ nanowire networks[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 3 140-3 145.
- [20] Bahrami B, Khodadadi A, Kazemeini M, et al. Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane [J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 133:352-356.
- [21] 彭士元. 改善 SnO₂ 气体传感器检测甲烷选择性的实验研究[J]. *测控技术*, 1994, 13: 32-33.
- [22] Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Kengo Shimano. Preparation of a stable sol suspension of Pd-Loaded SnO₂ nanocrystals by a photochemical deposition method for highly sensitive semiconductor gas sensors [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4:4 231-4 236.
- [23] Shik Chi Tsang, Colin D A Bulpitt, Philip C H Mitchell, et al. Somewhat insights into the sensing mechanism of palladium promoted Tin (IV) oxide sensor[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105:5 737-5 742.
- [24] Graf M, Frey U, Taschini S, et al. Micro hot plate-based sensor array system for the detection of environmentally relevant gases[J]. *Anal Chem*, 2006, 78: 6 801-6 808.
- [25] Wancheng Li, Chunsheng Shen, Guoguang Wu, et al. New model for a Pd-doped SnO₂-based CO gas sensor and catalyst studied by online in-situ X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21 258-21 263.
- [26] Hongnan Zhang, Zhenyu Li, Ce Wang, et al. Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd-SnO₂ composite Nanofibers [J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 147:111-115.
- [27] Wang J X, Sun X W. Preferential growth of SnO₂ triangular nanoparticles on ZnO nanobelts[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111:7 671-7 675.
- [28] 姜向东, 李国强, 王晓兵, 等. ZnSnO₃ 气敏材料的溶解-热解法制备及其性能[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28: 50.
- [29] Justin T McCue, Jackie Y Ying. SnO₂ - In₂O₃ nanocomposites as semiconductor gas sensors for CO and NOx detection[J]. *Chem Mater*, 2007, 19:1 009-1 015.
- [30] Isolde Simon, Nicolae Barsan, Michael Bauer, et al. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 73:1-26.
- [31] Julian W Gardner, Vijay K Varadan[M]. *MEMS and Smart Devices*, Wiley: New York, 2001.
- [32] Muller G, Deimel P P, Hellmich W, et al. Sensor fabrication using thin film-on-silicon approaches[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 296:157-163.
- [33] Hierlemann A, Baltes H. CMOS-based chemical microsensors[J]. *Analyst*, 2003, 128:15-28.
- [34] Giorgio Sberveglieri. Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 1992, 6:239-247.
- [35] Barsan N, Stetter J R, Findlay M, et al. High-performance gas sensing of CO: comparative tests for semiconducting (SnO₂-based) and for amperometric

- gas sensors[J]. Anal Chem, 1999, 71:2 512-2 517.
- [36] Barsan N, Schweizer - Berberich M, Gopel W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report [J]. Fresenius' J Anal Chem, 1999, 365:287-304.
- [37] Kozhushner M, Trakhtenberg L, Bodneva V, et al. Effect of temperature and nanoparticle size on sensor properties of nanostructured tin dioxide films [J]. J Phys Chem C, 2014, 118:11 440-11 444.
- [38] Wang H, Rogach A. Hierarchical SnO₂ nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications [J]. Chem Mater, 2014, 26:123-133.
- [39] Dominic J Wales, Julien Grand, Valeska P Ting, et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44: 4 290-4 321.

Advances on Applied Research of Gas Sensor Based on Nano Tin Dioxide Semiconductor

YANG Lei¹, ZHANG Hui², WANG Chao¹, LIU Zhen¹, YAN Zhao-qing¹, ZHANG Yong¹, WEI Qin¹
(1. Key Laboratory of Chemical Sensing & Analysis in Universities of Shandong, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;
2. Department of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China)

Abstract: Tin dioxide is a traditional gas sensitive material. Owing to the gap of tin ion and the vacancy of oxygen, the detecting gas can be adsorbed on the surface of the material, which can demonstrate good gas sensing properties. It is a good way to discuss a series of gas sensors with good properties by means of noble metal-load and synthesis of composite oxides. In this article, the new development of tin dioxide gas sensor from the two aspects of gas sensor mechanism and development of materials are mainly elaborated.

Key words: tin dioxide; gas sensing; noble metal; composite oxides

Classifying number: TN929. 1