[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201508241

www.whxb.pku.edu.cn

PdO, Au, CdO修饰SnO₂纳米纤维的制备及其气敏特性

胡瑞金 王 兢* 朱慧超

(大连理工大学电子科学与技术学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 采用静电纺丝的方法制备了SnO₂纳米纤维, 并分别用PdO、Au、CdO对该纳米纤维材料进行表面修饰. 用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDX)、X射线光电子能谱(XPS)分析、Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积测试对材料进行表征. 修饰前后, SnO₂纳米纤维都是由约15 nm的纳米颗粒构成的直径约为200 nm的多级结构材料. 采用静态测试系统对纯SnO₂及不同物质修饰的SnO₂的气敏特性进行测试, 结果表明, 未修饰的SnO₂纳米纤维气敏元件对甲醛具有较好的响应. 修饰后的SnO₂材料的气敏特性都有明显的改善. CdO修饰的SnO₂气敏元件对甲醛的响应值最高, 且响应恢复时间短, 选择性好. Au修饰的SnO₂气敏元件对甲醛响应的最佳工作温度从300 °C降到了200 °C. 经PdO修饰后, SnO₂纳米纤维对甲苯的响应值变得最高. 初步分析了经过修饰的SnO₂气敏材料的敏感机理.

关键词: 气体传感器; SnO₂; 修饰; 静电纺丝; 气敏机理

中图分类号: O649

Preparation and Gas Sensing Properties of PdO, Au, CdO Coatings on SnO₂ Nanofibers

HU Rui-Jin WANG Jing* ZHU Hui-Chao

(School of Electronic Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: SnO₂ nanofibers fabricated by electrospinning were coated with PdO, Au, and CdO. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) tests were used to characterize the nanofibers. The diameters of bare and coated SnO₂ nanofibers were approximately 200 nm, and had 15-nm diameter grains. The gas-sensing properties of all the nanofibers were characterized under static gas conditions. The results indicated that the bare SnO₂ nanofibers were sensitive to formaldehyde; however the sensitivity of the coated nanofibers was better. In particular, the CdO-coated SnO₂ exhibited the highest sensitivity to formaldehyde, the shortest response and recovery times, and good selectivity. The operating temperature of the Au-coated SnO₂ decreased from 300 to 200 °C, while the PdO-coated SnO₂ exhibited the highest sensitivity to toluene. The sensing mechanism of the coated SnO₂ nanofibers was investigated.

Key Words: Gas sensor; SnO₂; Coating; Electrospinning; Gas sensing mechanism

1 引 言

半导体材料^{1,2}有着较大的比表面积, 且其价格

低廉、制备工艺简单, 其检测的气体浓度可以达到体积分数为10⁻⁶量级, 因此其在气体检测领域有着

Received: May 25, 2015; Revised: August 21, 2015; Published on Web: August 24, 2015.

*Corresponding author. Email: wangjing@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84708382; Fax: +86-411-84706706.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (61176068, 61131004, 61107028).

国家自然科学基金(61176068, 61131004, 61107028)资助项目

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

重要的应用. 零维半导体纳米材料即纳米颗粒材料容易发生团聚, 导致材料的气敏特性降低, 同时也不利于材料的长期稳定性. 而一维材料³的出现则改善了团聚的现象. 同时, 一维材料比如纳米线、纳米纤维等形成网状支架结构, 也增强了材料的通透性. 除了改善材料的微观结构外, 对已知的材料做进一步的处理也是改善材料气敏特性行之有效的方法, 常见的处理方法是将多种材料进行复合, 对材料进行掺杂和修饰.

由于不同材料的特性不同, 将多种材料进行复合可以实现优势互补, 增强材料的气敏特性. Khoang等⁴结合热蒸发和水热两种方法将 SnO_2 和 ZnO 复合, 制备出刷子结构的纳米材料, 其对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇的响应值比纯 SnO_2 高3倍. Lin等⁵用水热法制备了 SnO_2 与还原石墨烯的复合材料, 实现了室温下对 NH_3 的检测. 掺杂为一种最常见的提高气敏特性的方法, 掺杂即为在材料的制备过程中加入金属盐, 金属离子在材料中形成替位或者间隙掺杂, 从而影响材料的特性. 金属氧化物 CuO 、⁶ CeO_2 、⁷ MoO_3 、⁸ ZnO 、⁹ NiO ^{10,11} 等都可作为掺杂物或复合物. Sun等⁶研究了不同浓度Cu掺杂的 Fe_2O_3 对乙醇的响应, 结果表明3% (w, 质量分数) Cu掺杂材料的气敏响应最好, 对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇的响应值是纯 Fe_2O_3 的近3倍.

而常见的半导体气敏材料如 SnO_2 、¹² ZnO 、¹³ In_2O_3 、¹⁴ TiO_2 ¹⁵等为表面控制型材料, 即被测气体与气敏材料的相互作用只发生在材料的表层, 这样材料的气敏特性就与材料的表面特性息息相关, 而修饰则是改善材料表面特性的一种方法. 表面修饰的修饰物既有普通金属/半导体氧化物, 如 CuO 、¹⁶ Cr_2O_3 、¹⁷ La_2O_3 、¹⁸ Fe_2O_3 、¹⁹ NiO 、²⁰ 也有如Au、²¹ Pd、²² Pt、²³ Ag ²⁴等贵金属. 修饰的方法也多种多样, 如溅射法、水热合成法、一釜合成法、浸渍法等. Liu等²⁵在 WO_3 上修饰了Pt纳米颗粒, 用于检测乙醇. 修饰后 WO_3 的最佳工作温度降低为 180°C , 且其相应时间从修饰前的39 s减少为13 s. 修饰前后 WO_3 对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇的响应值由2.6提高为5.8. 对半导体材料进行不同物质的修饰可以达到提高材料气敏特性的效果, 其原因可以从以下几个方面来解释, 首先, 贵金属材料对还原性气体的氧化有催化作用, 可以使还原性气体与氧离子的反应可以在较低的温度下发生; 其次, 半导体材料进行修饰

后会产生溢流效应; 再次, 金属修饰于半导体材料表面可能会形成肖特基接触, 加宽半导体材料的耗尽层.

本文采用静电纺丝法制备了 SnO_2 纳米纤维, 分别以PdO、Au、CdO为修饰物, 用浸渍法和溅射法对 SnO_2 纳米纤维进行修饰改性. 采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDX)、X射线光电子能谱(XPS)分析、Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积测试等表征手段对材料的形貌、组分进行表征, 采用静态测试系统对修饰前后的 SnO_2 进行气敏测试, 并对材料气敏机理进行简要分析.

2 实验部分

2.1 材料制备及表征

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购于美国Sigma Aldrich公司, 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、*N,N*-二甲基四酰胺(DMF)、无水乙醇(99.0%)购于国药集团化学试剂(中国). 上述化学试剂均为分析纯, 未经进一步纯化.

制备 SnO_2 材料的过程: 将600 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、600 mg PVP溶于3 mL DMF、4 mL乙醇的混合溶液中, 在磁力搅拌器上搅拌8 h形成透明均匀的粘稠纺丝前驱液. 将此前驱液倒入装有7号针头的针筒中, 在针头和收集铜板间施加电压为20 kV的静电场, 针头和收集板间距离为15 cm. 在重力和电场力的作用下, 前驱液形成喷射细流落到收集板上. 在 600°C 下, 空气气氛中烧结2 h, 即得到 SnO_2 纳米纤维.

PdO修饰 SnO_2 的过程如下: 量取10 mL甲醇, 放入3 mg的 PdCl_2 , 对该混合液进行超声及搅拌处理, 使 PdCl_2 溶解. 在该溶液中加入60 mg已经制备好的 SnO_2 纳米纤维, 用磁力搅拌器缓慢搅拌30 min. 将得到的沉淀物在 80°C 下干燥3 h, 用马弗炉在 600°C 下烧结2 h, 最终得到了PdO修饰的 SnO_2 .

Au修饰 SnO_2 过程如下: 将涂有 SnO_2 纳米纤维粉末的玻璃片放入溅射室内, 在5 mA, 真空度0.1 Pa的条件下, 溅射Au 20 s. 将获得的材料在马弗炉中 300°C 下退火1 h.

CdO修饰 SnO_2 过程如下: 称取46.3 mg的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于5 mL乙醇中, 搅拌2 h, 形成透明均匀溶液. 将60 mg SnO_2 纳米纤维粉末加入溶液中, 缓慢搅拌20 min, 80°C 下干燥3 h, 500°C 下空气气

氛中烧结2 h, 即得到CdO修饰SnO₂纳米纤维。

材料的形貌和组分用X射线衍射、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X射线能谱仪、比表面积和孔径分析仪、X射线光电子能谱仪分析。所用X射线粉末衍射仪型号为D/Max 2400 (Rigaku, Japan), 扫描角度为20°–80°, 扫描速率为10 (°)·min⁻¹。场发射扫描电镜的型号为NOVA NanoSEM 150 (American)。比表面积和孔径分析仪的型号为AUTOSORB-1-MP (American)。X射线光电子能谱分析仪型号为ESCALAB 250Xi (American)。

2.2 元件的制作与测量

分别将修饰前后的SnO₂与去离子水混合, 放入研钵中研磨30 min, 形成糊状物, 将其均匀地涂到带有金电极的氧化铝陶瓷管上。将涂好的元件放入马弗炉中在300 °C下烧结2 h。在烧结好的元件中间插入Ni-Cr合金加热丝, 并将其焊接到六角基座上, 制成旁热式气敏元件, 将元件放在老化台上老化一周后进行测量。

元件气敏特性的测量采用静态测试系统。该测试系统由测试腔、测试电路、数据采集卡、上位机显示系统组成。测试腔为50 L的密封聚四氟乙烯箱, 测试气体通过有机液体汽化的方式扩散到整个测试箱。注入测试箱的液体体积(*V*)与气体浓度(*C*)的关系为如式(1)所示:

$$\rho V \omega / M = C \times 50 / (22.4 \times (273 + T) / 273) \quad (1)$$

其中 ρ 为液体密度, ω 为液体质量分数, M 为被测气体的摩尔质量, T 为测试箱内温度。

测试电路为一个分压电路, 即通过检测气敏元件在空气中的分压 V_{air} 和被测气体中的分压 V_{gas} 从而得到气敏元件电阻变化, 进而计算出气敏元件的灵敏度。该电路的总电压为10 V, 外接电阻值为 R_L 。灵敏度(S)为气敏元件在空气中的电阻值 R_a 和被测气体中的电阻值 R_g 之比:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (2)$$

$$R_a = R_L \times V_{\text{air}} / (10 - V_{\text{air}}) \quad (3)$$

$$R_g = R_L \times V_{\text{gas}} / (10 - V_{\text{gas}}) \quad (4)$$

图1 纯SnO₂和不同物质修饰的SnO₂的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of pure SnO₂ and different substances coated SnO₂

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

图1为纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂的XRD图谱, 可以看出, CdO修饰SnO₂材料中有修饰物CdO的衍射峰(对应标准卡片PDF 05-0640)。而PdO和Au修饰的SnO₂材料中却没有明显的修饰物的峰。表1中给出了各材料的平均粒径, 除CdO修饰的SnO₂材料的平均粒径相对于纯SnO₂的平均粒径有所增大外, Au、PdO修饰的SnO₂材料的平均粒径都有所减小。

图2为纯SnO₂和PdO、Au、CdO修饰的SnO₂材料的SEM图。从图中可以看出, 修饰前后材料均为纳米纤维状, 表面有很多可见的孔洞, 纳米纤维直径都在200 nm左右。Au修饰的SnO₂纳米纤维表面, 除了15 nm左右的SnO₂颗粒外, 还有7 nm左右的Au粒子, 如图2(c)中白色箭头所指。CdO修饰的SnO₂纳米纤维表面粘连了一些纳米团装物, 如图2(d)中白色箭头所指, 可能为CdO颗粒; 而PdO修饰的SnO₂纳米纤维不能明显的看出修饰的PdO粒子, 可能是由于PdO粒子大小与组成SnO₂的小颗粒大小相近, 故而淹没在SnO₂的小颗粒中, 无法直观的看出。图3给出纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂纤维的EDX图。从图中谱线可以清楚地看到Pd元素的存在。

对纯SnO₂和PdO修饰的SnO₂进行BET测试分析, 其氮气吸附脱附曲线和孔分布曲线分别如图4(a, b)所示。从图4(a)可以看出, 纯SnO₂和PdO修饰的

表1 纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂的平均粒径

Table 1 Average crystallite sizes of pure SnO₂ and different substances coated SnO₂

Material type	pure SnO ₂	Au-coated SnO ₂	PdO-coated SnO ₂	CdO-coated SnO ₂
Average grain size/nm	14.8	12.3	12.7	16.5

图2 纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂纳米纤维的SEM图Fig.2 SEM images of pure SnO₂ and different substances coated SnO₂ nanofibers(a) pure SnO₂, (b) PdO-coated SnO₂, (c) Au-coated SnO₂, (d) CdO-coated SnO₂ 图3 纯SnO₂和不同物质修饰的SnO₂的EDX图Fig.3 EDX spectra of pure SnO₂ and different substances coated SnO₂

SnO₂的氮气吸附脱附曲线均为IV型回滞曲线, 具有H3型滞后环. IV型回滞曲线说明液氮在材料中产生毛细管冷凝现象, H3型滞后环表明纯SnO₂和PdO修

饰的SnO₂的介孔是由于粒子堆积形成的细长介孔和管道.

纯SnO₂和PdO修饰的SnO₂的比表面积、孔分布和孔容等数据列于表2, 纯SnO₂的比表面积为37.26 m²·g⁻¹, 修饰PdO后比表面积增为52.15 m²·g⁻¹, 说明修饰PdO后材料的比表面积有较为明显的增加. 纯SnO₂的介孔分布在10–17 nm之间, 而PdO修饰后的SnO₂的介孔分布在5–8 nm之间, 推测是由于有部分表面修饰的PdO粒子堆积在了原SnO₂的介孔上从而导致材料的介孔尺寸有所减小. PdO修饰后的SnO₂的孔容也有所减小.

对纯SnO₂和修饰Au后SnO₂材料进行XPS表征, 图5给出Sn 3d谱线图. 从图中看出, 修饰Au后SnO₂材料的Sn峰向高结合能方向移动, 退火温度为300 °C的Au修饰SnO₂的Sn峰移动了0.65 eV. 而Sn峰位的移动是由于Au和SnO₂的接触, Au从SnO₂表面夺取电子使得Sn峰向高结合能方向移动.

图6给出了纯SnO₂和修饰Au后SnO₂材料O 1s的

图4 纯SnO₂和PdO修饰SnO₂的(a)氮气吸附-脱附等温曲线及(b)对应的孔径分布曲线Fig.4 (a) Nitrogen adsorption-desorption isothermal curves and (b) the corresponding pore size distributions of pure SnO₂ and PdO-coated SnO₂

表2 纯SnO₂和PdO修饰的SnO₂的比表面积、孔分布和孔容Table 2 Specific surface area, pore size distribution, and specific volume of pure and PdO-coated SnO₂

Material type	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore size distribution/nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
pure SnO ₂	37.26	10–17	0.1055
PdO-coated SnO ₂	52.15	5–8	0.1024

图5 纯SnO₂和Au修饰SnO₂的Sn 3d XPS图Fig.5 Sn 3d XPS spectra of pure and Au-coated SnO₂

XPS谱图, 并进行分峰拟合. 纯SnO₂结合能分别为530.6和531.5 eV, 分别为晶格氧和吸附氧. 计算得到纯SnO₂和Au修饰SnO₂的吸附氧和Sn的比分别为0.58和0.66, Au修饰后SnO₂材料的O_{adsorbed}/Sn比增大, 说明Au修饰后, SnO₂对氧的吸附能力增加.

3.2 气敏特性

图7给出了纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂材料的最佳工作温度测试曲线, 图7(a)中纯SnO₂和PdO修饰的SnO₂其测试气体为10 × 10⁻⁶ (体积分数) 甲苯, 图7(b)中纯SnO₂和Au、CdO修饰的SnO₂其测试气体为10 × 10⁻⁶ (体积分数) 甲醛. 图8为纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂对不同浓度甲苯或者甲醛的响应曲线.

从图7可以看出, 修饰前, SnO₂纳米纤维气敏元

件的最佳工作温度为300 °C, Au修饰的SnO₂气敏元件对甲醛的最佳工作温度降到200 °C. 图7和图8都表明, 修饰后SnO₂对甲苯和甲醛的响应值都提高了. 未修饰和CdO修饰SnO₂气敏元件对10 × 10⁻⁶ 甲醛的响应值分别为5.6和23.4, 响应值有了明显提高. 而PdO修饰的SnO₂纳米纤维气敏元件出现对甲苯的响应值变得最高的现象.

选择性是半导体气体传感器的重要性能之一. 图9为纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂材料对10 × 10⁻⁶ (体积分数) 甲醛、乙醇、甲醇、甲苯、氨气的响应值. 从图中看出, 纯SnO₂气敏元件对甲醛的气敏响应值高于对其它气体, 为5.6. 虽然纯SnO₂气敏元件对甲醛的响应高于对其它几种气体, 但差别并不明显. Au修饰的SnO₂气敏元件对10 × 10⁻⁶ 甲醛的响应值为8.96, 也高于对其它气体, 但差别仍不明显. CdO修饰SnO₂气敏元件对10 × 10⁻⁶ 甲醛的响应值为23.4, 分别是对乙醇和丙酮响应值的2.7倍和4.3倍, 甲醛和其他气体响应值差别最大, 表明CdO修饰对SnO₂气敏元件选择性的改善最明显.

PdO修饰SnO₂气敏元件出现另一种现象, 对甲苯的响应值变大, 对甲醛的响应值反而有所降低.

表3给出不同物质修饰SnO₂的各项气敏特性比较, 可以看出纯SnO₂气敏元件对10 × 10⁻⁶ 甲醛的响应恢复时间分别为20和37 s, Au修饰SnO₂气敏元件的响应恢复时间比纯SnO₂气敏元件略有增长,

图6 纯SnO₂和Au修饰SnO₂的O 1s XPS图Fig.6 O 1s XPS spectra of pure and Au-coated SnO₂

图7 不同工作温度下各气敏元件对 10×10^{-6} (体积分数)气体的响应(R_d/R_g)Fig.7 Responses (R_d/R_g) of sensors to 10×10^{-6} (volume fraction) gases at different working temperatures
testing gas: (a) toluene, (b) formaldehyde 图8 纯SnO₂和不同物质修饰的气敏元件对不同浓度(体积分数)测试气体(a)甲苯、(b)甲醛的响应Fig.8 Responses of pure and different substances coated SnO₂ sensors to different concentrations (volume fraction) of testing gases of (a) toluene and (b) formaldehyde 图9 气敏元件对 10×10^{-6} 不同气体的响应曲线Fig.9 Response curves of sensors to 10×10^{-6} different gases

CdO修饰SnO₂气敏元件的响应恢复时间则有所缩短. PdO修饰的SnO₂气敏元件对 10×10^{-6} 甲苯的响应恢复时间虽然相对较长, 但对比纯SnO₂气敏元件对甲苯的响应恢复时间120 s/136 s来说, 仍旧是有所减小.

3.3 敏感机理分析

以PdO修饰的SnO₂为例分析修饰后SnO₂材料的气体敏感机理. SnO₂是一种 n 型的表面控制型半导体氧化物, 即SnO₂材料与还原性气体的反应基本是发生在材料表面. 在空气中, O₂吸附在材料表面, 从材料中俘获电子形成O₂⁻、O⁻、O₂⁻, 如式(5)–(8)所示, 使材料电阻增大. 当环境温度低于100 °C时氧离子主要以O₂⁻的形态存在, 当环境温度在100到300 °C时, 氧离子主要以O⁻的形态存在, 当温度高于300 °C时, 氧离子主要以O₂⁻的形态存在. 当材料暴露在甲苯气体中时, 甲苯气体会与吸附在材料表面的氧离子发生反应, 如式(9)及(10)所示,²⁶ 这两个反应可能单独发生也可能同时发生, 即产物可能是苯甲醛或者是CO₂和H₂O. 从而将捕获的电子重新释放回材料, 使材料电阻减小. 因此材料的气敏特性与材料表面吸附的氧离子的数量有很大的关系.

表3 纯SnO₂和不同物质修饰SnO₂的气敏特性
Table 3 Gas sensing properties of pure SnO₂ and different substances coated SnO₂

Material type	Optimum operating temperature/°C	Highest response gas	Response to 10×10 ⁻⁶ gas	Response/recovery time/s
pure SnO ₂	300	formaldehyde	5.60	20/37
Au-coated SnO ₂	200	formaldehyde	8.96	33/49
PdO-coated SnO ₂	300	toluene	4.54	82/63
CdO-coated SnO ₂	300	formaldehyde	23.4	20/16

图10 纯SnO₂、PdO修饰的SnO₂气敏元件对甲苯的气敏机理模型

Fig.10 Schematic diagrams on the gas sensing mechanism of pure SnO₂ and PdO-coated SnO₂ sensors to toluene

纯SnO₂气敏元件对甲苯的响应很低, 在300 °C的工作温度下, 对30 × 10⁻⁶甲苯的响应仅为1.7, 且响应恢复时间较长, 分别为120和136 s. 修饰PdO的SnO₂气敏元件对甲苯响应提高到11.3, 响应恢复时间也分别降低到82和63 s. 可见PdO在气敏元件对甲

苯响应的提高中起到了非常重要的作用.

纯SnO₂气敏元件、PdO修饰的SnO₂气敏元件对甲苯的气敏机理模型如图10所示. 修饰后气敏特性增强可以从一下两个方面解释, 一是用溢流效应: 由于O₂更容易在PdO的表面分解,²⁷ 因此当将PdO粒子负载在SnO₂表面后, 会有更多的O₂在PdO粒子表面吸附并分解为氧原子, 氧原子迁移到SnO₂表面, 从SnO₂中俘获电子成为氧离子, 使得SnO₂表面会有更多的氧离子参与反应, 故而使SnO₂材料的气敏响应增强. 二是PdO作为一种催化剂, 对甲苯的分解有催化作用, 使得甲苯更易于分解且分解的速率增快, 即反应(9)和(10)更易于进行. 这样会有更多的电子被释放到材料中, SnO₂材料电阻变化增大.

而Au修饰SnO₂对甲醛气敏特性的增强还与Au与SnO₂接触后, Au从SnO₂表面夺取电子, 使得SnO₂的耗尽层加宽有关. 上文提到的纯SnO₂和Au修饰的SnO₂的XPS表征中, Sn峰位的移动, 证明了Au与Sn之间有相互作用, 且电子是从SnO₂流向Au,²⁸ 二是修饰Au后, 材料的吸附氧含量增大, 即有更多的氧离子参与反应, 增强气敏特性. 纯SnO₂的O_{ads}/Sn比为0.58, 而修饰Au后增加为0.66.

4 结 论

采用静电纺丝法制备了SnO₂纳米纤维材料, 该SnO₂材料为四方相金红石型结构, 纤维直径为200 nm左右, 且该纤维由大小为15 nm的小颗粒堆积而成. 对比不同物质修饰SnO₂的气敏特性, 结果表明, CdO修饰的SnO₂气敏元件对甲醛的响应值的提高最明显, 纯SnO₂气敏元件对10 × 10⁻⁶甲醛的响应值为5.6, 而CdO修饰的SnO₂气敏元件的响应值为23.4, 提高了4倍多; 同时, CdO修饰的SnO₂气敏元件的选择性和稳定性最好. Au修饰的SnO₂气敏元件则将纯SnO₂气敏元件的最佳工作温度由300 °C降低为200 °C. PdO修饰的SnO₂气敏元件则对甲苯的响应值最高. 修饰后材料气敏特性的增强与溢流效应和修饰

物的催化效应有关,同时,修饰物如Au与SnO₂接触后从SnO₂表面夺取电子,加宽其耗尽层也是修饰后材料气敏特性增强的原因之一。

References

- (1) Xu, J. Q.; Jia, X. H.; Lou, X. D.; Xi, G. X.; Han, J. J.; Gao, Q. H. *Sens. Actuator B-Chem.* **2007**, *120*, 694. doi: 10.1016/j.snb.2006.03.033
- (2) Sun, P.; Zhou, X.; Wang, C.; Wang, B.; Xu, X.; Lu, G. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *190*, 32. doi: 10.1016/j.snb.2013.08.045
- (3) Katoch, A.; Byun, J. H.; Choi, S. W.; Kim, S. S. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *202*, 38.
- (4) Khoang, N. D.; Trung, D. D.; Van, D. N.; Hoa, N. D.; Van, H. N. *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**, *174*, 594. doi: 10.1016/j.snb.2012.07.118
- (5) Lin, Q.; Li, Y.; Yang, M. *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**, *173*, 139. doi: 10.1016/j.snb.2012.06.055
- (6) Sun, P.; Wang, C.; Zhou, X.; Cheng, P.; Shimanoe, K.; Lu, G.; Yamazoe, N. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *193*, 616. doi: 10.1016/j.snb.2013.12.015
- (7) Mohanapriya, P.; Segawa, H.; Watanabe, K.; Watanabe, K.; Samitsu, S.; Natarajan, T. S.; Jaya, N. V.; Ohashi, N. *Sens. Actuator B-Chem.* **2013**, *188*, 872. doi: 10.1016/j.snb.2013.07.016
- (8) Kaur, J.; Vankar, V. D.; Bhatnagar, M. C. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3982. doi: 10.1016/j.tsf.2009.11.016
- (9) Guan, Y.; Wang, D.; Zhou, X.; Sun, P.; Wang, H.; Ma, J.; Lu, G. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *191*, 45. doi: 10.1016/j.snb.2013.09.002
- (10) Zheng, Y.; Wang, J.; Yao, P. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, *156*, 723. doi: 10.1016/j.snb.2011.02.026
- (11) Zhang, F. H.; Wang, X. H.; Dong, J. P.; Qin, N.; Xu, J. Q. *Sens. Actuator B-Chem.* **2013**, *186*, 126. doi: 10.1016/j.snb.2013.05.086
- (12) Hwang, I. S.; Choi, J. K.; Woo, H. S.; Kim, S. J.; Jung, S.; Seong, T. Y.; Kim, I. D.; Lee, J. H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 3140. doi: 10.1021/am200647f
- (13) Zheng, K. B.; Li, J. L.; Shen, H. T.; Sun, D. L.; Chen, G. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1080. [郑凯波, 李静雷, 沈浩颀, 孙大林, 陈国荣. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1080.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080629
- (14) Chen, P. P.; Wang, J.; Zhang, C. L.; Hao, Y. W.; Du, H. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1827. [陈鹏鹏, 王 兢, 张春丽, 郝育闻, 杜海英. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1827.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306091
- (15) Zhao, M.; Wang, J. X.; Feng, C. H.; Zou, B.; Chen, C.; Wang, Z. Y.; Wu, F. Q.; Zou, L. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1003. [赵 萌, 王金兴, 冯彩慧, 邹 博, 陈 骋, 王竹仪, 吴凤清, 邹乐辉. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1003.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070708
- (16) Jin, C.; Kim, H.; An, S.; Lee, C. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5973. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.050
- (17) Jain, G. H.; Patil, L. A.; Wagh, M. S.; Patil, D. R.; Patil, S. A.; Amalnerkar, D. P. *Sens. Actuator B-Chem.* **2006**, *117*, 159. doi: 10.1016/j.snb.2005.11.031
- (18) He, J. Q.; Yin, J.; Liu, D.; Zhang, L. X.; Cai, F. S.; Bie, L. J. *Sens. Actuator B-Chem.* **2013**, *182*, 170. doi: 10.1016/j.snb.2013.02.085
- (19) Cao, H. Q.; Zhu, M. F.; Li, Y. G. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1208. doi: 10.1016/j.jssc.2005.12.040
- (20) Vuong, N. M.; Hieu, N. M.; Hieu, H.; Yi, H.; Kim, D.; Han, Y. S.; Kim, M. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *192*, 327. doi: 10.1016/j.snb.2013.10.117
- (21) Liang, Y. C.; Liao, W. K.; Deng, X. S. *J. Alloy. Compd.* **2014**, *599*, 87. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.167
- (22) Wang, B.; Zheng, Z. Q.; Zhu, L. F.; Yang, Y. H.; Wu, H. Y. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, *195*, 549. doi: 10.1016/j.snb.2014.01.073
- (23) Zheng, W.; Lu, X.; Wang, W.; Li, Z.; Zhang, H.; Wang, Z.; Xu, X.; Li, S.; Wang, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 366. doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.041
- (24) Sun, L.; Li, J.; Wang, C.; Li, S.; Lai, Y.; Chen, H.; Lin, C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1045. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.115
- (25) Liu, X.; Zhang, J.; Yang, T.; Guo, X.; Wu, S.; Wang, S. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, *156*, 91.
- (26) Vaishnav, V. S.; Patel, S. G.; Panchal, J. N. *Sens. Actuator B-Chem.* **2015**, *210*, 165. doi: 10.1016/j.snb.2014.11.075
- (27) Kolmakov, A.; Klenov, D. O.; Lilach, Y.; Stemmer, S.; Moskovits, M. *Nano Letters* **2005**, *5*, 667. doi: 10.1021/nl050082v
- (28) Wang, L.; Kang, Y.; Wang, Y.; Zhu, B.; Zhang, S.; Huang, W.; Wang, S. *Mat. Sci. Eng. C* **2012**, *32*, 2079. doi: 10.1016/j.msec.2012.05.042