

In、Sn 和 Ti 纳米复合物对 CH₄ 气敏和催化性能研究

白守礼¹ 李殿卿^{*,1} 张周珺¹ 黄小葳² 罗瑞贤¹ 陈霭璠¹

(¹ 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029)

(² 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023)

摘要: 用可控湿化学共沉淀法研制了 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合物, 通过控制金属盐浓度、阳离子比、沉淀 pH 值和老化时间, 制得化学均一的两元复合物, 引入适量的第三组分 TiO₂ 制得三元纳米复合氧化物, 研究了 TiO₂ 添加对材料气敏和 CH₄ 催化反应活性的影响, 用各种分析方法对复合物进行物性和结构表征, 从对 CH₄ 气敏和催化活性测定的结果表明, 两元 25%In₂O₃-75%SnO₂ 复合物和三元(25%In₂O₃-75%SnO₂)-20%TiO₂ 复合物对 CH₄ 具有较好的灵敏度和催化活性, 两者有相同变化趋势, 也提高了对 CO 的选择性, 再经过掺杂对基质进行结构调变和表面修饰, 进一步提高气敏和催化活性。用程序升温吸-脱附(TPD)实验和 X-射线光电子能谱(XPS)分析研究了纳米复合物表面对待测气体和氧的吸脱附行为和组分间电子和化学的相互作用, 探讨了气敏机制。

关键词: 共沉淀法; In、Sn 和 Ti; 气敏性能; 催化活性

中图分类号: O614.24¹; O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2152-07

Sensing Property and Catalytic Activity of In, Sn and Ti Nanocomposites for CH₄

BAI Shou-Li¹ LI Dian-Qing^{*,1} ZHANG Zhou-Jun¹

HUANG Xiao-Wei² LUO Rui-Xian¹ CHEN Ai-Fan¹

(¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(²College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100023)

Abstract: A novel CH₄ gas sensor based on nanocomplex oxides of Sn, In and Ti were developed and studied. The binary nanocomposite of 20% In₂O₃-80% SnO₂ was prepared using a chemical controlled co-precipitation method through manipulating total metal salt concentration, the In/Sn cation ratio, precipitation pH values and aging time. TiCl₄ solution was added dropwise to the binary precipitated solution to form the precursor of trinary nanocomposite (25%In₂O₃-75%SnO₂)-20%TiO₂. The precursor was calcined at temperature of 600 °C for 6 h. The performance and phase structure of materials were characterized using various analysis methods, and their sensing and catalytic activities for CH₄ combustion were examined. The results show that these nanocomposites exhibit high sensitivity and selectivity for the detection of CH₄, and the sensitivity depends on the complex composition, calcination and operation temperature. The sensing and catalytic performances were further enhanced by the introduction of non-reducible oxide, such as MgO as surface modifying material. The gas-sensing mechanism of the CH₄ sensor was also discussed by temperature-programmed desorption (TPD) studies and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analysis at gas-sensing operating temperature.

Key words: co-precipitation; In, Sn and Ti; gas-sensing; catalytic activity

收稿日期: 2006-05-01。收修改稿日期: 2006-07-23。

国家自然科学基金项目(No.20577001), 北京市自然科学基金项目(No.8062011, 2062017)资助。

*通讯联系人。E-mail: chenaf@mail.buct.edu.cn

第一作者: 白守礼, 男, 46 岁, 研究员; 研究方向: 催化和气敏。

N-型半导体金属氧化物,如 SnO₂、In₂O₃ 和 ZnO 能检测可燃气体和有毒气体,特别是 SnO₂ 化学稳定性好,对还原性气体和氧化性气体都有响应,所以特别适合作为气体传感器敏感材料^[1],若将其制成纳米结构材料,则有其独特的尺寸效应和表面效应,它对光、电、温度和气体吸附十分敏感,能迅速引起电导或其他信号变化的响应。Yamazoe 等^[2]研究了颗粒尺寸对 SnO₂ 传感器灵敏度的影响得出,CO 和 H₂ 灵敏度随粒径减小而增加。Xu 等^[3]关联了粒子尺寸(D),空间电荷层厚度(L)和灵敏度关系的模型,当 $D < 2L$,对 SnO₂ 当粒子尺寸 < 6 nm 对 H₂ 和 CO 的灵敏度有明显提高。另一方面,气敏材料必需经高温焙烧晶化才能做成敏感元件,即使纯 SnO₂ 纳米晶体作为敏感材料,在高温焙烧时会遇到晶粒增长甚至团聚。大大损伤其敏感性能。目前气敏材料的改进和开发的热点主要集中在研制纳米复合金属氧化物和混合金属氧化物,通过 SnO₂ 与另一种金属氧化物进行复合提高其热稳定性,再进行适当的掺杂或表面修饰来达到提高灵敏度和选择性等目的。Davis 等^[4]利用溶胶-凝胶法制备 SnO₂ 和掺杂 Cu²⁺、Fe³⁺ 的纳米 SnO₂ 气敏材料,研究了这些材料对 CO 气体的响应与焙烧温度关系,结果表明,对 CO 的灵敏度随着晶粒增大而减少,添加金属阳离子可阻碍晶粒生长从而提高对 CO 灵敏度;Zhang 等^[5]用溶胶-凝胶法制得掺杂 CuO 的 SnO₂ 纳米粉体,研究了组成、粒子尺寸和相结构对气敏性能影响,得出粒子尺寸减小到与空间电荷层厚度相当时,灵敏度和应答速度有明显改进。Fukunaga 等^[6]比较和研究了不负载金属和负载金属 Rh 的乙醛气敏 SnO₂ 传感器及其表面化学性能,认为在 350 °C 负载 0.1% Rh 的传感器电阻的增加归因于 Rh 和 SnO₂ 之间的电子相互作用;Huang 等^[7]用化学可控共沉淀法研制了 ZnO-SnO₂ 纳米复合物,对 NO₂ 具有较高的灵敏度,特别是添加 10wt% Al₂O₃ 作为表面包覆,大大提高了对 NO₂ 的灵敏度和选择性。CH₄ 是天然气主要成分,是易燃易爆有害气体,对它的检测在石油开采、燃烧工业过程控制和家用燃气安全等方面都有实用价值。CH₄ 分子结构是所有烃类气体中最简单的,但由于其稳定的对称性结构和高的起燃温度(650 °C),决定了其反应活性低,如何提高 CH₄ 灵敏度和降低操作温度是本工作研究主要内容。本工作用共沉淀法和添加方法分别研制了两元和三元纳米复合氧化物气敏材料,用 BET 比表面测定法、XRD、TPD 和 XPS 等方法表征材料

物性和结构,测定了 TiO₂ 添加前后对 CH₄ 的灵敏度、催化活性和对 CO 的选择性,经过掺杂进一步提高了材料的气敏性能。同时探讨材料的气敏机制。

1 实验部分

1.1 制备

将 SnCl₄·5H₂O 和 InCl₃·4H₂O 按 Sn/In 物质的量的比为 20%、40%、60% 和 80% 分别溶于适量去离子水中配成总阳离子浓度(Sn⁴⁺+In³⁺)为 0.05 mol·L⁻¹ 的混合溶液,之后将配好的 5 mol·L⁻¹ 氨水溶液逐滴加入上述溶液中直至 pH 值约为 8,陈化 24 h,过滤,洗涤,然后将得到的沉淀物在 100 °C 下干燥研磨成粉末,将得到的前驱物干燥粉末在 400~1 000 °C 下焙烧 6 h,制得具有不同尺寸两元纳米复合氧化物粉体;将 SnCl₄·5H₂O 和 InCl₃·4H₂O 溶液,按 In:Sn=25:75 的物质的量的比,配成总阳离子浓度(Sn⁴⁺+In³⁺)为 0.05 mol·L⁻¹ 的先驱物溶液,用 5 mol·L⁻¹ 氨水作沉淀剂,逐滴加入溶液中,调节 pH 约为 8,然后按二元复合物总量的 10%、20% 和 30% 物质的量滴加 TiCl₄ 溶液,搅拌使之完全沉淀,后面操作步骤同上,将得到的三元先驱物的干燥粉末在 600 °C 下焙烧 6 h,制得三元纳米复合金属氧化物。

1.2 表征方法

1.2.1 BET 比表面测定

用北京分析仪器厂 ST-08 型自动物理吸附仪按 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法测定粉体的比表面,N₂ 为吸附气,在测定 BET 比表面之前,粉体在 500 °C 下脱气 2 h。

1.2.2 X-射线衍射(XRD)分析

纳米粉体的物相结构和晶粒尺寸由日本导津(SHIMADZU HR6000)X 衍射仪在常温下测定,测试条件为:Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.15418$ nm),固体探测器,Ni 滤波片,加速电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描速度为 5°·min⁻¹,扫描范围 2θ 为 10°~90°。结合 Debye-Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/B\cos\theta$ 估算晶粒尺寸(D 表示样品粒径, λ 表示 X 射线波长, B 晶面半峰宽, θ 为衍射角)。

1.2.3 程序升温吸脱附(TPD)研究

用程序升温吸脱附实验仪 TPD/R/O 1100 Series (Thermo Electron S.P.A ITALY) 测试样品对 CH₄ 和 O₂ 的吸脱附性能,测试条件:40~60 目样品约 100 mg,载气为 He,流量为 20 mL·min⁻¹,预处理升温速率 20 °C·min⁻¹,程序升温速率 10 °C·min⁻¹,测试升温

范围为 50~800 °C。

1.2.4 X-射线光电子能谱(XPS)分析

采用美国 Perkin-Elmer 公司 PHI-5400 型 X-射线光电子能谱分析仪,对材料的电子结合能进行表征,测量条件为高压 13.5 eV,阳极靶材料为 Al 靶, X 射线为 Al K α ,真空度为 4.0×10^{-6} Pa。

1.2.5 催化活性测定

催化活性测试在石英管微型固定床反应器系统中进行,将催化剂 300 mg(粒径:0.38~0.83 mm)和等量石英砂混合后装入反应器,催化剂床层两端装有石英棉,反应气组成(体积分数):CH₄:O₂:N₂=1:4:95,总流速为 20.5 L·h⁻¹,对应的空速约为 50 000 h⁻¹,反应产物用 GC-900 型气相色谱仪在线分析,氢焰检测(检测器温度 220 °C,色谱柱温 80 °C,Y5 分子筛分离柱,柱长 2 m),根据产物中剩余 CH₄ 的量测定转化率。催化剂活性用 $T_{10\%}$ (一般称起燃温度), $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ (称完全燃烧温度)表示,分别代表甲烷转化率为 10%,50%和 90%时所对应的温度。

1.2.6 气敏性质测定

将纳米复合物粉体于一定压力下成型,制成直径 12 mm、厚 1 mm 的圆片,用导电银胶将金电极置于薄片的两边制成敏感元件,将制作好的气敏元件置于管式炉中的石英管,加热到一定温度 300 °C,恒定 3 h,配制 200 mg·L⁻¹ 或 450 mg·L⁻¹ 的待测气体通入石英管并恒定一定的操作电流,待稳定后在不同操作温度下分别测定元件在空气中电阻(R_a)和元件在 CH₄ 和空气混合气中的电阻(R_g)。对 CH₄ 气体灵敏度(S)定义为空气中元件电阻与 CH₄ 气氛中元件电阻的比值(R_a/R_g)。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合物的比表面和物相结构

图 1 是不同组成的 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合氧化物的比表面曲线图。从图中可以看出,当 In₂O₃ 物质的量分数小于 50%时,比表面随着 In₂O₃ 含量的增加而增大,当 In 物质的量分数达到 50%时,比表面最大,为 79 m²·g⁻¹;随着 In₂O₃ 含量的进一步增加,比表面明显下降。

从 XRD 图(图 2)对照 JCPDS 卡片可见,当 In 含量小于 50%时,图上只出现 SnO₂ 四方晶形的衍射峰,没有出现 In₂O₃ 的晶体衍射峰,而且随着 In₂O₃ 含量的增加,SnO₂ 衍射峰变宽,平均晶粒尺寸变小,由 Debye-Scherrer 公式估算,尺寸为 5 nm,表明体系中

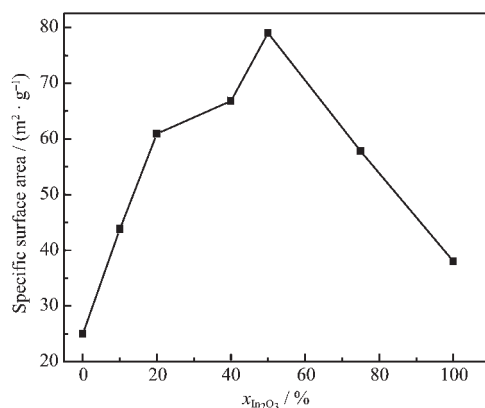


图 1 600 °C 焙烧不同组成的 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合物的比表面

Fig.1 Specific surface area of various In₂O₃-SnO₂ nanocomposites calcined at 600 °C

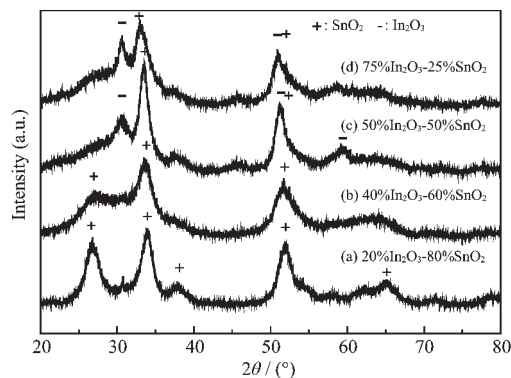


图 2 600 °C 焙烧不同组成的 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合物的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of various In₂O₃-SnO₂ nanocomposites calcined at 600 °C

In₂O₃ 处于无定型状态分散在 SnO₂ 晶体表面和孔隙,抑制 SnO₂ 晶粒增长,从而使复合物比表面增大,当 In₂O₃ 物质的量的分数达到 50%时,In₂O₃ 从无定型转变为立方晶体,且 SnO₂ 峰形变窄,晶粒变大,比表面积随之下降到 38 m²·g⁻¹。所以第二组分 In₂O₃ 的加入,除了抑制在热处理过程中 SnO₂ 颗粒的增长和增大比表面之外,也改变了纳米复合氧化物的相结构。

焙烧温度也影响材料的性能和物相结构,对传感器性能的影响也提供有价值的信息。图 3 是 20% In₂O₃-80% SnO₂ 复合物在不同焙烧温度下的 X-射线衍射图。由图 3 可以看出,当焙烧温度为 600 °C 时,只有 SnO₂ 衍射峰出现,随着焙烧温度的升高,衍射峰的强度增大,峰变窄,表明粒子也随之迅速增大导致比表面的下降。在 800 °C 以下并未出现 In₂O₃ 衍

射峰,表明此时 In₂O₃ 作为无定型氧化物包覆在 SnO₂ 晶粒表面,抑制了 SnO₂ 晶粒增长,从而提高了体系的热稳定性。当焙烧温度升高到 1 000 °C,体系发生了明显相分离,在 XRD 衍射图上出现 SnO₂ 和 In₂O₃ 晶体衍射峰,此时复合物晶粒尺寸明显增大而表面积急剧下降,这已由同一复合物在不同焙烧温度的比表面测定结果所证实,如图 4 所示。

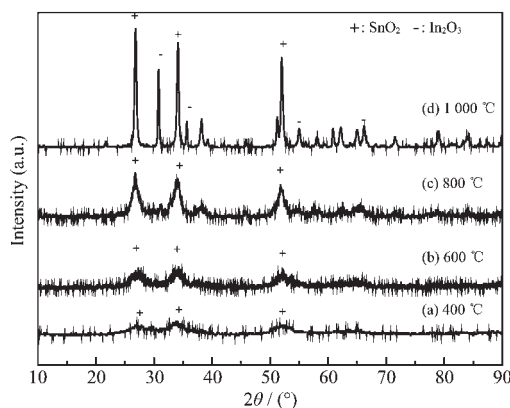


图 3 20%In₂O₃-80%SnO₂ 纳米复合物在不同焙烧温度下的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD patterns of 20%In₂O₃-80%SnO₂ nanocomposite calcined at different temperatures

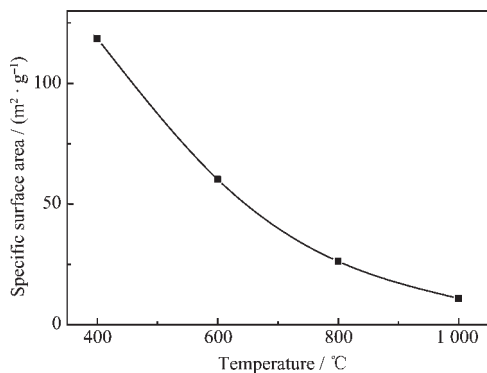


图 4 20%In₂O₃-80%SnO₂ 纳米复合物在不同焙烧温度下比表面积

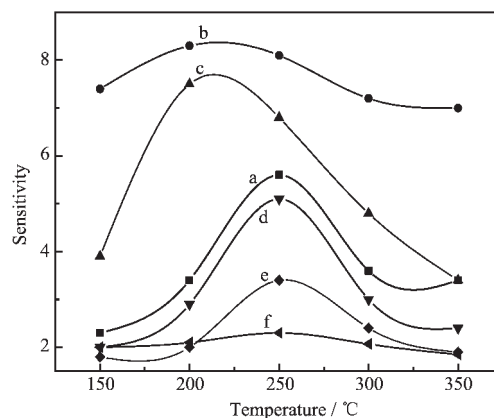
Fig.4 Specific surface area of 20%In₂O₃-80%SnO₂ nanocomposite calcined at different temperatures

2.2 纳米复合物的气敏性能

2.2.1 不同组成纳米复合物的气敏性能

为了考察复合气敏材料的组成和操作温度对气体灵敏度的影响,测定了不同组成的 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合氧化物在不同操作温度下对 CH₄ 的灵敏度。图 5 是 600 °C 焙烧温度下不同组成的纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度,结果显示 25%In₂O₃-75%SnO₂ 复合物具有最高灵敏度,在 200 °C 操作温度下

是 8.3,而在相同温度下纯 SnO₂ 的灵敏度相对较小为 3.4。第二组分 In₂O₃ 的掺入抑制了 SnO₂ 颗粒的增长,这与前面的表征结果相一致。



(a) SnO₂; (b) 25%In₂O₃-75%SnO₂;
(c) 40%In₂O₃-60%SnO₂; (d) 50%In₂O₃-50%SnO₂;
(e) 75%In₂O₃-25%SnO₂; (f) In₂O₃

图 5 600 °C 焙烧不同组成的 In₂O₃-SnO₂ 纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度

Fig.5 Sensitivity of 850 mg·L⁻¹ CH₄ for various SnO₂-In₂O₃ nanocomposites calcined at 600 °C

2.2.2 不同焙烧温度下纳米复合物气敏性能

热处理过程对纳米复合物气敏性质影响较大,因此,揭示焙烧温度对传感器性能的影响提供有价值的信息。图 6 是 25%In₂O₃-75%SnO₂ 纳米复合氧化物在 850 mg·L⁻¹ CH₄ 环境下,不同焙烧温度对灵敏度的影响曲线图。随着焙烧温度的增大,灵敏度有不同程度下降,当操作温度为 250 °C 时,对 CH₄ 灵敏度从 600 °C 焙烧下的 8.1 降至 800 °C 焙烧下的 6.4

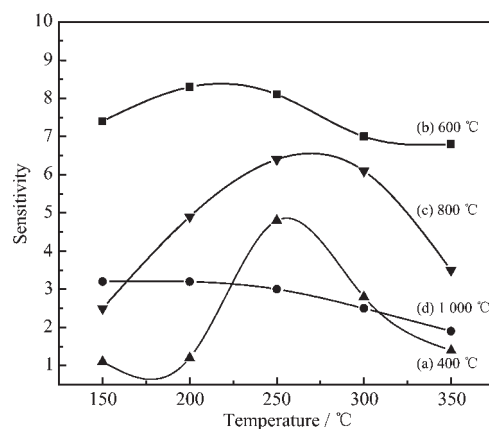


图 6 不同焙烧温度的 25%In₂O₃-75%SnO₂ 纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 灵敏度

Fig.6 Sensitivity of 850 mg·L⁻¹ CH₄ for 25%In₂O₃-75%SnO₂ nanocomposite calcined at different temperature

直至 1000 °C 焙烧下的 3.0, 表明样品的焙烧温度对灵敏度有较大影响, 此结果说明传感器的气敏材料需要焙烧至合适的温度以达到一定结晶度和颗粒尺寸要求。当焙烧温度低于 600 °C, 复合物虽有较高比表面积, 但不能满足气敏和催化材料对结晶度的要求, 若焙烧温度过高则导致颗粒增长或烧结, 促使比表面积急剧下降, 从而气敏和催化活性降低, 对 25%In₂O₃-75%SnO₂ 复合物合适的焙烧温度为 600 °C, 焙烧时间为 6 h。

2.3 引入第三组分 TiO₂ 对纳米复合物性能影响

2.3.1 对两元纳米复合物物性和相结构的影响

TiO₂ 的引入使纳米复合物物性和相结构发生变化。BET 比表面测定结果表明加入 10%~30% TiO₂ 提高了材料的比表面, 加入 10% TiO₂ 的复合物比表面从 61 m²·g⁻¹ 增大到 79 m²·g⁻¹, 加入 30% TiO₂ 的复合物比表面增大到 67 m²·g⁻¹, 尤其是加入 20% TiO₂ 的复合物, 比表面从 61 m²·g⁻¹ 增大到 102 m²·g⁻¹。从 600 °C 焙烧的 (25%In₂O₃-75%SnO₂)-20%TiO₂ 复合物的 XRD 分析图上只出现 SnO₂ 衍射峰, 并且衍射峰明显宽化, 说明 In₂O₃ 和 TiO₂ 都处于无定型分散状态, 包覆在 SnO₂ 表面抑制了 SnO₂ 的晶粒增长, 晶粒尺寸从 Debye-Scherrer 公式估算的 10 nm 减小到 4 nm, 但含有 30% TiO₂ 的三元复合物, 焙烧到 600 °C, 在 XRD 图上出现了 TiO₂ 晶体衍射峰, 所以比表面积只有 67 m²·g⁻¹, 这些表征结果都是相互一致的。

2.3.2 对两元纳米复合物气敏性能的影响

引入第三组分 TiO₂ 提高了纳米复合物对 CH₄ 灵敏度、选择性和 CH₄ 燃烧的催化活性。由图 7 可见, 在 300 °C 操作温度下, 引入 10% TiO₂ 的三元纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度从 7.2 增加到 8.3; 引入 20% TiO₂ 的三元纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度从 7.2 增加到 13.6, 再增加 TiO₂ 含量, 灵敏度急剧下降, 甚至无响应, 此时 XRD 图中已有 TiO₂ 晶体出现, 说明 TiO₂ 对甲烷是“非活性的”组分。对于 25%In₂O₃-75%SnO₂ 两元纳米复合物最合适的 TiO₂ 的添加量为 20%。

评价一种气敏材料的性能除了灵敏度还要求选择性。特别是 CO 与 CH₄ 都是还原性气体, 而且两者共存机会也较多, 如烟道气、天然气燃烧过程等, 它们之间的交叉敏感是一直存在的问题, 所以还需要考察最佳三元纳米复合物对 CO 气体的灵敏度和 CH₄ 的选择性。本文测定了不同 TiO₂ 添加量在不同操作温度下对相同浓度的 CO 气体(850 mg·L⁻¹)的灵

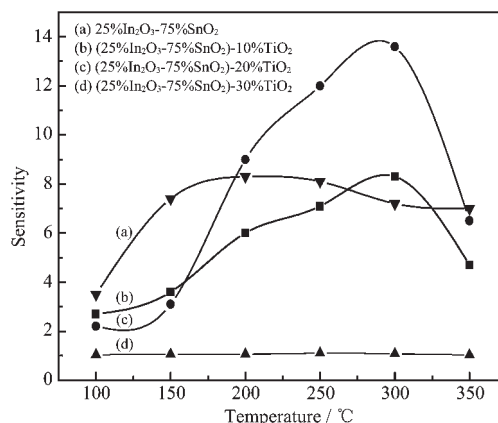


图 7 不同 TiO₂ 添加量的纳米复合物对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度

Fig.7 Sensitivity of 850 mg·L⁻¹ CH₄ for nanocomposite of different TiO₂ addition

敏度。由图 8 可见, 添加 20% TiO₂ 的三元纳米复合物在不同操作温度下, 提高了对 CH₄ 的灵敏度和对 CO 的选择性。未加 TiO₂ 的两元复合物在 100 °C 操作温度下 CH₄ 灵敏度 3.4, 选择性为 1.2; 在 200 °C 操作温度下, CH₄ 灵敏度为 8.3, CH₄ 的选择性只有 1.1, 而添加 20% TiO₂ 后的三元复合物在 200 °C 操作温度下, 对 CH₄ 选择性从 1.1 增加到 7.2, 增加了 6.5 倍, 甚至在 250 °C 和 300 °C 操作温度下, CH₄ 选择性分别从 0.54 和 0.79 增加到 6.3 和 6.7, 所以通过第三组分的加入和改变操作温度, 可以较大幅度提高某一气体的灵敏度和选择性, 甚至可以改变目标气体的检测, 这对设计和开发新型气体传感器有理论指导意义。

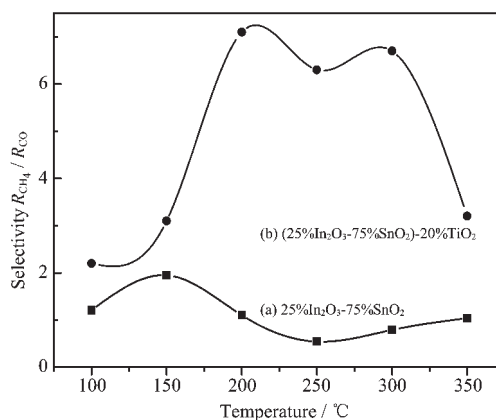


图 8 TiO₂ 添加对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 选择性的影响

Fig.8 Effect of TiO₂ addition on selectivity for 850 mg·L⁻¹ CH₄

2.3.3 对两元纳米复合物催化活性的影响

不同 TiO₂ 添加量的三元纳米复合物在微型固

定床反应系统中考察对 CH₄ 的催化燃烧活性曲线可见图 9。从图可以看出,纳米复合氧化物对 CH₄ 燃烧具有良好的催化作用,尤其添加 20% TiO₂ 的三元纳米复合物,其催化活性明显高于其它的样品,起燃温度 $T_{10\%}$ 从二元复合物的 527 °C 降到 491 °C, 比其它组成复合物的起燃温度都低, 而且它在高温区的催化活性也高于其他组成的复合物, $T_{90\%}$ 从二元复合物的 649 °C 降至 601 °C, $T_{10\%}$ 与 $T_{90\%}$ 两者仅相差 110 °C。添加 10% TiO₂ 的起燃温度为 509 °C, TiO₂ 添加量增加到 30%, 催化活性反而下降, $T_{10\%}$ 升高至 543 °C, $T_{90\%}$ 升高至 658 °C, 所以第三组分 TiO₂ 的适量引入, 提高了纳米复合物的催化活性, 此结果与灵敏度测试结果的趋势相一致。

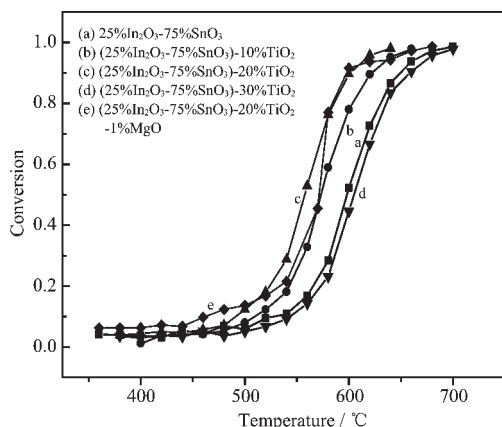


图 9 TiO₂ 添加和 MgO 表面修饰的纳米复合物对 CH₄ 催化燃烧活性

Fig.9 Catalytic activity of CH₄ combustion for nanocomposites of TiO₂ addition and MgO modifying

吸附半导体气敏材料对气体的敏感特性与材料对气体的催化反应活性存在着内在联系, 都是通过在材料表面的吸附作用和电子转移过程实现的。最近有文献^[8,9]已注意到材料的气敏特性与催化活性间的关系, 本文也研究了不同组成三元纳米复合物的比表面与催化活性和 CH₄ 灵敏度之间的关系, 得出甲烷催化转化率随温度而增加, 当温度高于最大变化速率时, 转化率随温度的变化速率下降, 同样, 气体灵敏度随操作温度而增加, 达到最佳操作温度后灵敏度下降, 即催化活性和灵敏度随温度的变化规律有类同趋势, 但在催化转化率达到它的最大饱和值之前传感器应答灵敏度已随温度下降。

2.3.4 掺杂对 CH₄ 气敏和催化反应活性的影响

为了进一步提高气敏材料对 CH₄ 的灵敏度和

催化反应活性, 加入少量难还原的氧化物, 如 MgO, 对复合物进行表面修饰。将三元纳米复合物浸渍适量的 Mg(NO₃)₂, 经焙烧后分别形成 0.5%、1% 和 3% MgO 对三元复合物进行表面修饰, 并测定其在不同操作温度下对 850 mg·L⁻¹ CH₄ 的灵敏度和催化活性。当操作温度为 250 °C 时, 掺入 0.5% MgO 的纳米复合物, 灵敏度从未掺杂前的 13.6 增加到 24.3; 掺入 1% MgO 的复合物, 灵敏度增加到 28.5; 掺入 3% MgO 的复合物, 灵敏度为 17.5。所以 MgO 合适的掺入量为 1%, 同样对 CH₄ 的催化活性也有进一步的提高(见图 9 中的曲线 e), $T_{10\%}$ 进一步下降到 462 °C, $T_{90\%}$ 从 649 °C 降为 597 °C。

3 气敏机制探讨

半导体气敏传感器的气敏机制是基于材料与待测气体间相互作用而引起的电导变化。SnO₂ N-型半导体材料的氧空位多, 处于非化学计量 SnO_{2-x} 状态, 表面活性高, 在洁净空气中加热到一定温度对 O₂ 进行表面化学吸附, 吸附氧与表面电子作用形成化学吸附氧阴离子, 在材料的晶界处(特别是纳米材料, 本身由纳米颗粒组成)形成表面势垒, 该势垒束缚电子在电场作用下的迁移, 使自由电子浓度降低而引起材料电导下降。当材料处于还原性气体(如 CH₄, CO, H₂)环境中, 待测气体 G 与吸附氧阴离子反应($G + O_{ads}^- \rightarrow GO_{des} + e^-$), 气体本身发生氧化同时移去吸附氧阴离子和放出电子, 使材料电导增加(即电阻降低), 从而产生气敏响应来检测气体。所以较大表面积能提供大量表面活性位, 有利于对氧的吸附和气体表面反应。相反, 在氧化性气体(如 NO₂)气氛中, 由于氧吸附和气体表面反应使材料表面或晶界面处势垒增加导致电导减小, 电阻升高, 而对气体发生敏感响应^[10,11]。本文以 TPD 实验研究了 CH₄ 和 O₂ 在两元和三元纳米复合物表面的吸-脱附行为(见图 10), 25%In₂O₃-75%SnO₂ 纳米复合物有明显的氧吸附(图中曲线 b)。相对两元复合物, 有更多的 CH₄ 吸附在三元复合物的表面, 从而导致三元纳米复合物灵敏度的提高。为了考察复合物中各元素的表面电子态及各组分的电子相互作用, 对(25%In₂O₃-75%SnO₂)-20%TiO₂ 纳米复合物进行了 0~1400 eV 能量范围内的宽程扫描(见图 11)。其中, 横坐标为轨道电子结合能, 纵坐标为峰强度。由图可知 Sn、In、Ti 和 O 元素的 Sn3d_{5/2}、In3d_{5/2}、Ti2p_{3/2} 和 O1s 的峰值电子结合能分别为 488.7、446.7、454.7 和 532.7 eV, 而在 3 种纯

氧化物中相对应的峰值电子结合能分别为 486.4、445.4、453.8 和 531.0 eV,这说明三元复合氧化物中 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 、 $\text{In}3d_{5/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的峰值电子结合能与纯氧化物中对应峰的电子结合能都产生正的偏差,即峰产生正偏移,分别为 2.3、1.3、0.9 和 1.7 eV,由此证明在三元复合物中各组分氧化物之间存在电子相互作用,并且氧化物以非化学计量的氧空位形态存在,电子相互作用在气敏机理中起着重要作用;而在二元 SnO_2 - In_2O_3 复合物中的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 、 $\text{In}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的电子结合能从 XPS 分析得出分别为 487.0、445.5 和 531.5 eV,它们对纯氧化物中相对应峰值电子结合能的偏差仅为 0.6、0.1 和 0.5 eV,说明组分间电子相互作用不明显或者这些正偏差值是由于荷电校正所引起的。结合上述吸附和气体反应的气敏机制讨论,于是气敏特性可以归结为吸附气体与材料间化学作用和复合物组分间的电子协同效应。

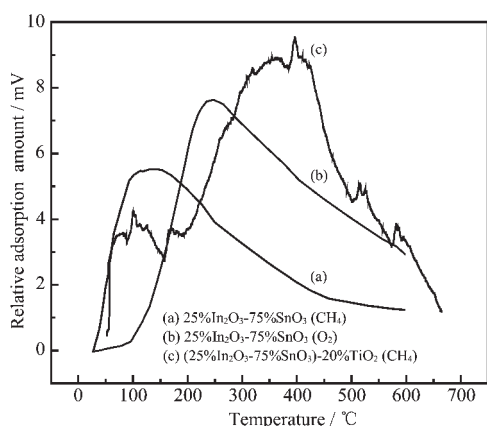


图 10 两元和三元纳米复合物对 O_2 和 CH_4 的吸脱附曲线

Fig.10 TPD of O_2 and CH_4 for binary and trinary nanocomposites

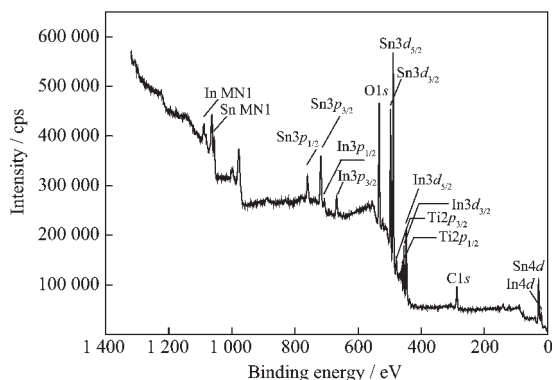


图 11 三元纳米复合物的 XPS 谱图

Fig.11 XPS spectrum of trinary nanocomposite

根据各元素特征峰的峰面积及其灵敏度因子可

以得到各元素的表面相对浓度和原子比,经计算得到各元素的摩尔含量与按实验实际配比的体相各元素摩尔含量存在差异,说明构成三元复合物有表面偏析现象存在,特别,表面 Ti 的浓度大于体相中 Ti 的浓度较多,即 TiO_2 富集在纳米复合物的表面,使表面氧物种增加,进一步说明表面有大量吸附氧存在的事实。

4 结 论

(1) 在用可控共沉淀法研制的 20% In_2O_3 -80% SnO_2 两元纳米复合物中,添加 20% 的 TiO_2 ,提高了复合物对 CH_4 的灵敏度、选择性和催化反应活性,灵敏度和催化活性提高呈现相类似的趋势,三元复合物的最佳组成为(25% In_2O_3 -75% SnO_2)-20% TiO_2 ,合适的焙烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 6 h。

(2) 对最佳组成三元复合物气敏材料以 1% MgO 进行表面修饰,进一步提高气体灵敏度和催化活性并能降低最佳操作温度。

(3) SnO_2 N-型半导体材料的氧空位多、气敏效应比较明显,其气敏机理属于表面吸附控制型。当表面吸附还原性气体 CH_4 时,气体发生氧化反应并向材料表面注入电子,使表面势垒降低和自由电子浓度增加而引起电导增加,从而产生气敏响应。

参考文献:

- [1] Eggins B R. *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons Ltd. England, **2003** (Chinese translation by Luo Ruixian, Chen Liangyuan and Chen Aifan, Chinese Chemical Industry Press, Beijing 100029, July, 2005)
- [2] Yamazoe N, Miura N. *Chemical Sensors Technology*, **1992**, **4**: 19~23
- [3] Xu C, Tamaki J, Miura N, et al. *Sensors and Actuators B*, **1991**, **3**:147~157
- [4] Davis S R, Wright J D, Chadwick A V. *J. Mater. Chem.*, **1998**, **8**(9):2065~2071
- [5] Zhang G, Liu M. *Sensors and Actuators B*, **2000**, **69**:144~152
- [6] Fukunaga S Y. *J. Electro. Chem.*, **1999**, **146**(3):1222~1226
- [7] HUANG Xiao-Dong(黄晓东), BAI Shou-Li(白守礼), LI Dian-Qing(李殿卿), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(8):1143~1148
- [8] LI G J, ZHANG X H, Kawi S. *Sensors and Actuators B*, **1999**, **60**:64~70
- [9] Cabot X, Vila A, Morante J R. *Sensors and Actuators*, **2002**, **84**:12~20
- [10] WANG Guang-Jian(王广健), SHANG De-Ku(尚德库), HU Lin-Na(胡琳娜), et al. *Gongneng Cailiao(Functional Materials)*, **2003**, **34**(4):375~378
- [11] Zhou X, Cao Q, Huang H. *Materials Science and Engineering, Boo*, **2003**:1~4