

逢甲大學學生報告 ePaper

氧化鋅/二氧化錫空心球複合材料應用於
高靈敏度及低檢測限的乙醇氣體感測器

Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas
sensor based on hollow ZnO/SnO₂ spheres composite
material

作者：黎羽真

系級：材料三甲

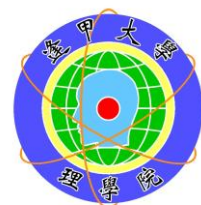
學號：D0412131

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論


開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：106 學年度 第二學期



中文摘要

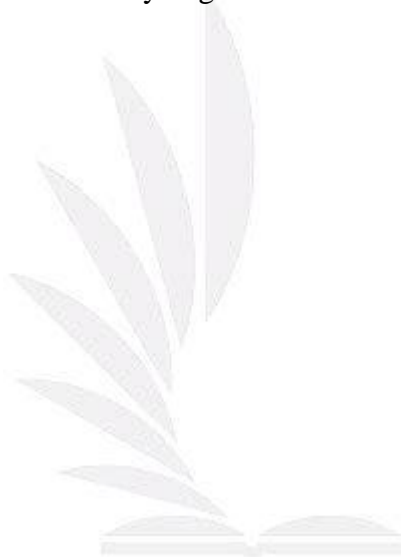
利用溶液法合成了具有中空奈米結構的異質結構 ZnO/SnO₂ 複合材料。通過 X 射線繞射 (XRD)、場發射電子掃描顯微鏡 (FESEM)、透射電子顯微鏡 (TEM) 和 X 射線光電子顯微鏡 (XPS) 進行材料分析。結果表明，在 SnO₂ 空心球表面可以清晰地觀察到 ZnO 奈米顆粒，ZnO / SnO₂ 複合材料的表面氧化學吸附能力比單一成分的 SnO₂ 高得多。對合成後的複合材料作為感測材料進行了研究，結果表明，這種複合材料對乙醇具有優異的感測性能，在最佳溫度下，對 30ppm 乙醇的應答比原始 SnO₂ 的應答高達將近 7 倍。此外，值得注意的是，這種氣體感測器顯示出低檢測限 (ppb 級)。增強的感測性能可能歸因於異質結構的形成和 SnO₂ 與 ZnO 之間的協同作用。



關鍵字：二氧化錫、氧化鋅、異質結構、乙醇氣體、氣體感測器

Abstract

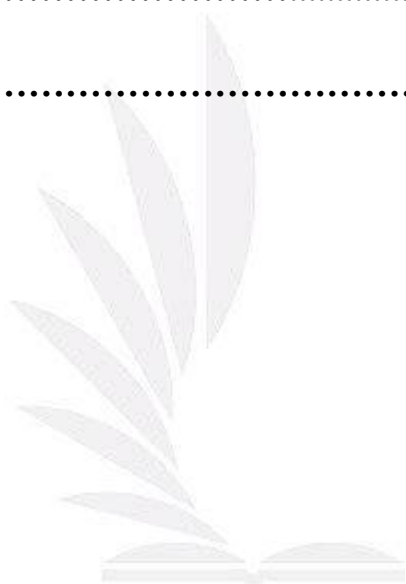
Heterostructure ZnO/SnO₂ composites material with a hollow nanostructure was synthesized by solution method. The obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission electron scanning microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that ZnO nanoparticles could be clearly observed on the surface of SnO₂ hollow spheres and the surface oxygen chemisorbed ability of ZnO/SnO₂ composites was much higher than that of single-component SnO₂. The as-synthesized composites as sensing material was investigated and the results revealed that such composites had an excellent sensing performance to ethanol, and the response to 30 ppm ethanol was nearly 7-times higher than that of pristine SnO₂ at its optimum temperature. Moreover, it is noteworthy that such gas sensor showed a low detection limit (ppb-level). The enhanced sensing properties might be attributed to the formation of heterojunction and synergistic effect between SnO₂ and ZnO.



Keyword : Tin dioxide, Zinc oxide, heterostructure, ethanol gas, gas sensor

目 次

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
前言	4
實驗	5
結果與討論	8
結論	18
參考文獻	19



前言

近年來，為了顧及環境和工業的安全問題，我們需要氣體感測器來檢測有毒、可燃及易爆的氣體。然而，如何設計和製造靈敏度高、檢測限低及穩定性好的理想氣體感測器是一個重要的研究課題。許多人致力於設計並製作具有不同形態或結構的半導體氧化物，因為它們的感測性質會受其結構的不同而有所影響。

具有可控制形貌、尺寸和組成的中空微米/奈米結構半導體氧化物引起了強烈的興趣和激烈的研究，主要是由於其高比表面積、明確的內部空隙、低密度和良好的表面滲透性。

半導體氧化物作為功能材料是因為其具有可調性和重要的技術應用。其中，二氧化錫 (SnO_2) 和氧化鋅 (ZnO) 是最受關注的 n 型半導體材料，因為它們可以應用於氣體感測器、鋰離子電池和光催化降解。

實驗

本實驗利用三步法合成氧化鋅/二氧化錫複合空心球。首先第一步，取體積比分別為 1:10 的乙醇和去離子水，形成乙醇水溶液，接著滴入鹽酸使 pH 值達到 2，再加入 0.190 克的四氯化錫二水合物，接著進行 30 分鐘的超音波震盪，將溶液倒入 45 毫升的鐵氟龍罐中進行 200°C 24 小時的水熱。接著將溶液冷卻至室溫，在 80°C 下進行乾燥 12 小時，最後進行煅燒 400°C 2 小時，即可得到純二氧化錫空心球。

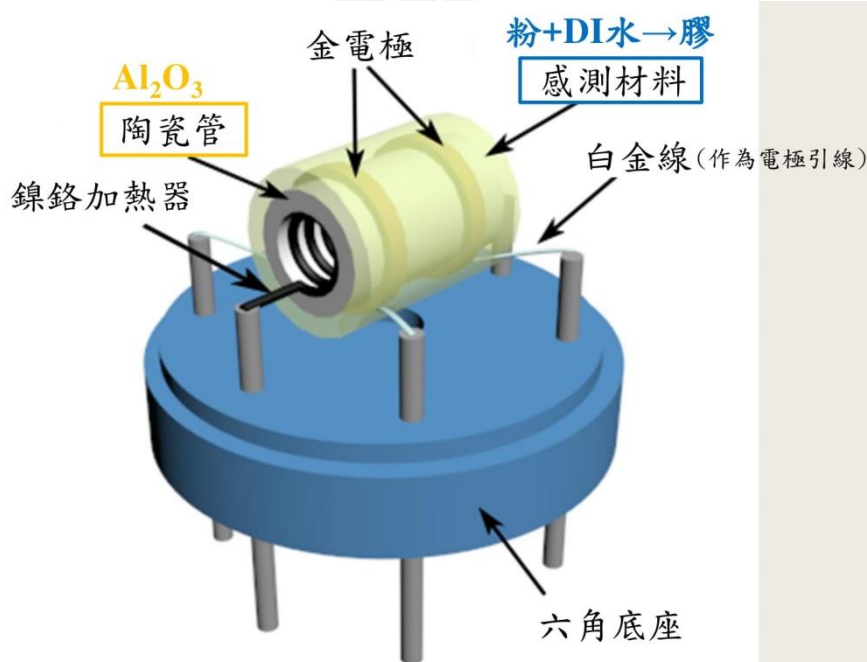
再來第二步，將前一步驟製備好的二氧化錫粉末取 30 克，再加入 36 毫克的碳酸氫銨和 15 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後，將此溶液稱為溶液 A。接著配製溶液 B，將 20.4 毫克的醋酸鋅二水合物溶於 15 毫升的乙醇中，攪拌 30 分鐘。接著將溶液 A、B 混和，在 50°C 下攪拌 1 小時，接著離心，利用去離子水和乙醇清洗數次，接著在 80°C 下進行 12 小時乾燥，最後進行煅燒 400°C 2 小時，可以得到氧化鋅在二氧化錫空心球的表面上。

第三步是為了要讓氧化鋅生長在二氧化錫空心球表面上，故再進行最後一次水熱。首先，取 18.4 毫克的硝酸鋅六水合物、21 毫克的檸檬酸鈉、20 毫升的乙二醇和 3 毫升的去離子水，進行攪拌 30 分鐘，接著加入剛剛第二步驟所製備出的粉體，再進行 30 分鐘攪拌，之後將溶液倒入 45 毫升的鐵氟龍罐中進行 100°C 2 小時的水熱。水熱完將

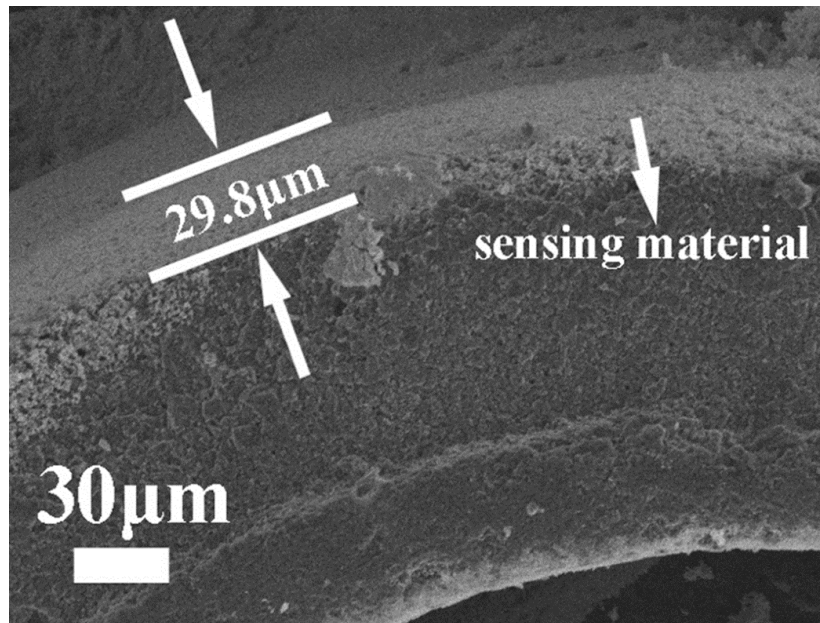
溶液冷卻至室溫，接著離心，利用去離子水和乙醇清洗數次，接著在 80°C 下進行 12 小時乾燥，最後進行煅燒 400°C 2 小時，最後就能得到氧化鋅/二氧化錫複合空心球。

圖一為此實驗的感測元件圖，將實驗所得的粉體加去離子水形成膠體，接著把膠體均勻塗在陶瓷管(氧化鋁管)上，利用鎳鉻合金作為加熱器，電極為金電極，而白金線作為電極引線。

感測材料在氧化鋁管上的厚度經由 FESEM(High Resolution Field-Emission Scanning Electron Microscope，高解析度場發射掃描式電子顯微鏡)分析後，得出約為 29.8 微米，如圖二所示。



圖一、此實驗的感測元件圖

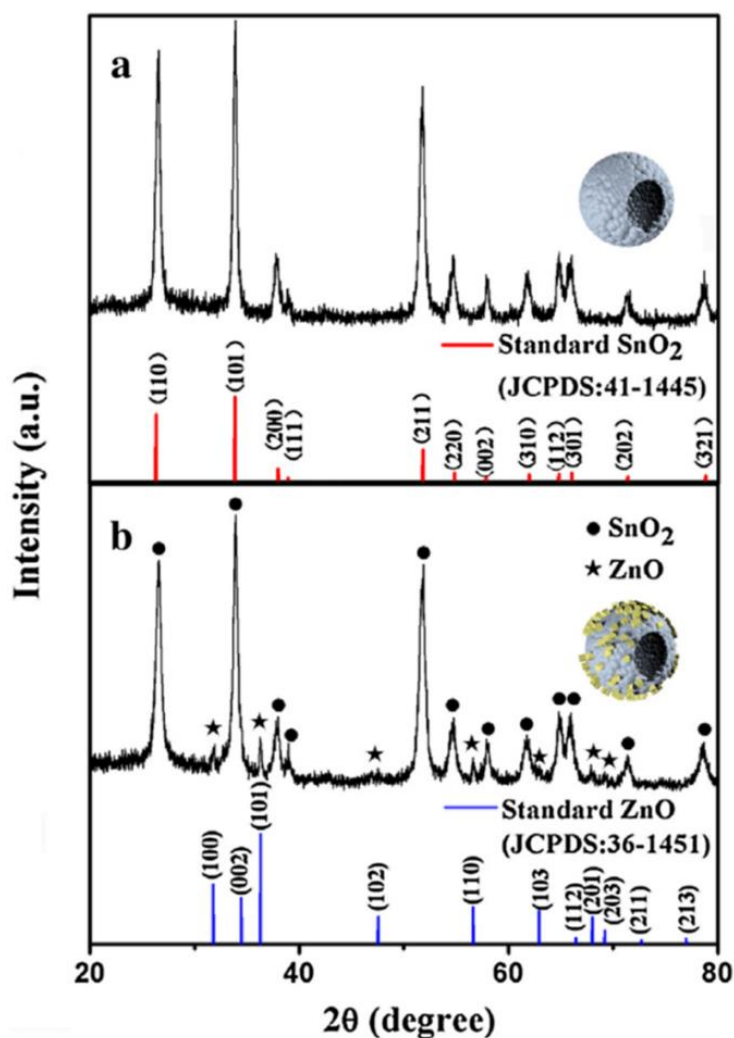


圖二、感測材料層在氧化鋁管上的 FESEM 圖



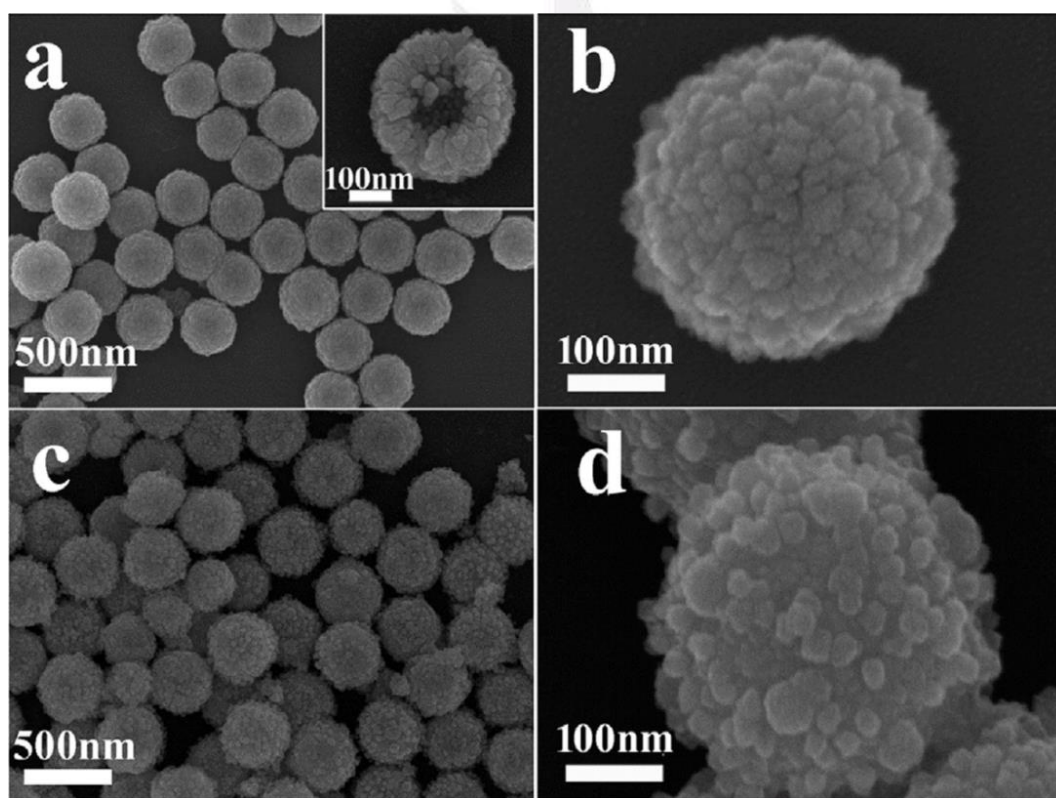
結果與討論

為了確認粉體的晶體結構，做了 XRD(X-ray diffraction, X 射線繞射)分析，圖三(a)是純二氧化錫空心球的 XRD 圖，其峰值對應到 JCPDS:41-1445，與二氧化錫的峰值相符。圖三(b)是氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 XRD 圖，其氧化鋅峰值對應到 JCPDS:36-1451，由 XRD 分析證實此粉體有二氧化錫和氧化鋅的存在。



圖三、(a)純二氧化錫空心球的 XRD 圖
(b)氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 XRD 圖

再來為了觀察兩者的形貌，我們做了 SEM 分析。由圖四(a)可看出所製備出的二氧化錫粉體為尺寸均勻的球體，而由小圖可以看到粉體中間為空心，證實二氧化錫為空心球結構。圖四(b)為較高倍率的 SEM 圖，可測量出二氧化錫粉體的大小約為 300 奈米。圖四(c)可以看到二氧化錫球體表面有奈米顆粒的存在，那些奈米顆粒即為氧化鋅，進一步放大觀察量得氧化鋅奈米顆粒的大小約為 10~30 奈米，如圖四(d)所示，也能看出氧化鋅奈米顆粒已經和二氧化錫球體結合。



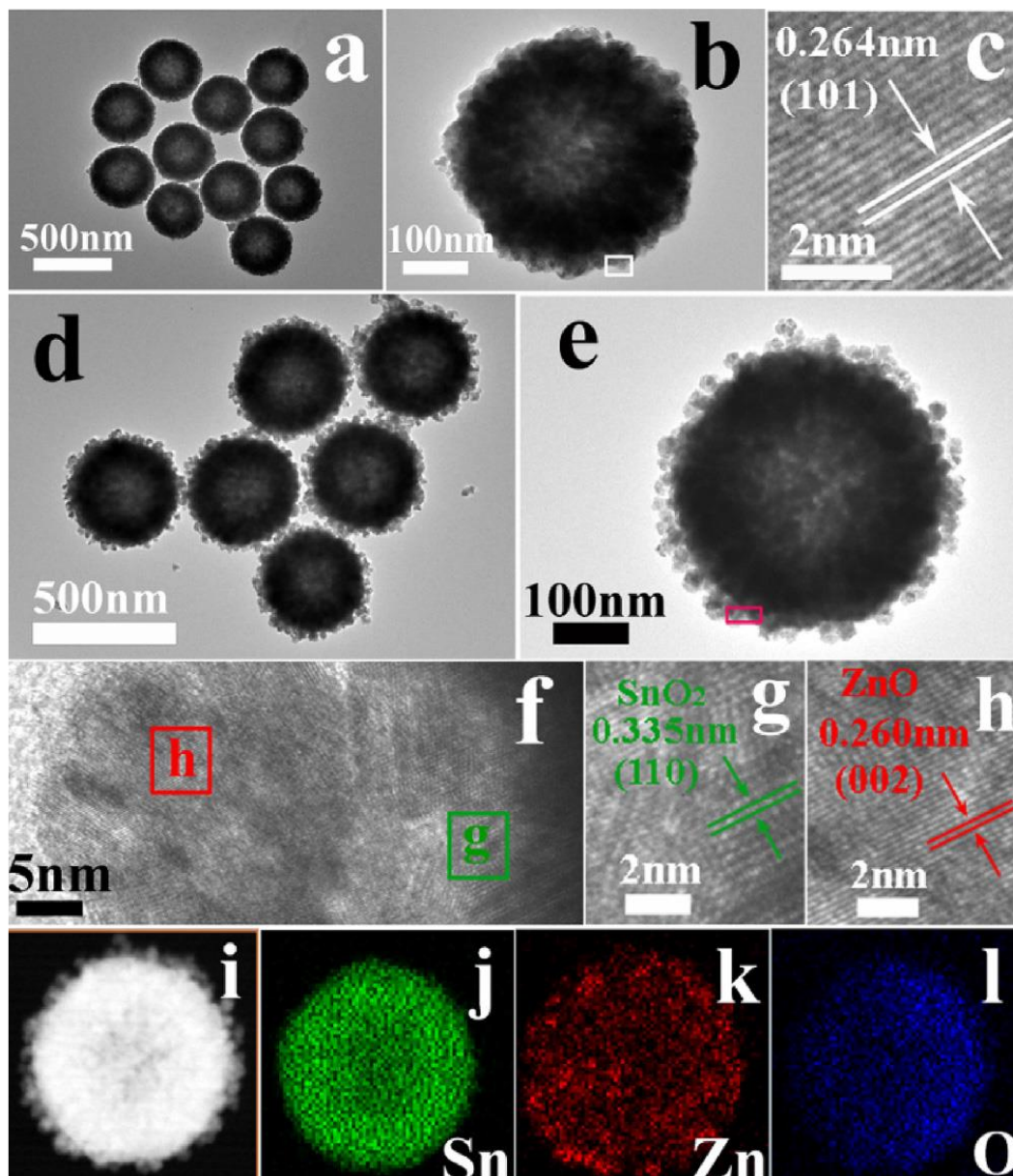
圖四、(a-b)純二氧化錫空心球的 FESEM 圖
(c-d)氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 FESEM 圖

為了更進一步研究兩者晶格結構和更詳細的結構特徵，我們做了 TEM(Transmission Electron Microscope，穿透式電子顯微鏡)分析。圖五(a)和(b)分別顯示了純二氧化錫空心球的低倍及高倍率的 TEM 圖。從這兩張圖可清楚地觀察到內部為中空結構，因為中間區域的顏色明顯比邊緣區域的顏色來得淺。而球體的尺寸大小也與先前 SEM 分析所得的結果相符合。圖五(c)是將(b)圖標記處進行 HRTEM 後得到的圖像，其晶格間距為 0.264 奈米，且對應於二氧化錫金紅石結構(101)平面。圖五(d)和(e)分別顯示了氧化鋅/二氧化錫複合空心球的低倍及高倍率的 TEM 圖。從圖(d)中可以看出其分散良好，平均直徑約為 300~400 奈米，圖(e)看出大小約為 10~30 奈米的氧化鋅奈米顆粒明顯分布在二氧化錫空心球表面。

圖五(f)為氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 HRTEM 圖，分別框出二氧化錫和氧化鋅，也分別放大顯示在圖(g)、(h)。由圖(g)看出其晶面間距為 0.335 奈米，對應於二氧化錫金紅石結構(110)平面。而由圖(h)得知其晶面間距為 0.260 奈米，對應於氧化鋅纖鋅礦結構(002)平面。這與 XRD 的測量結果吻合。

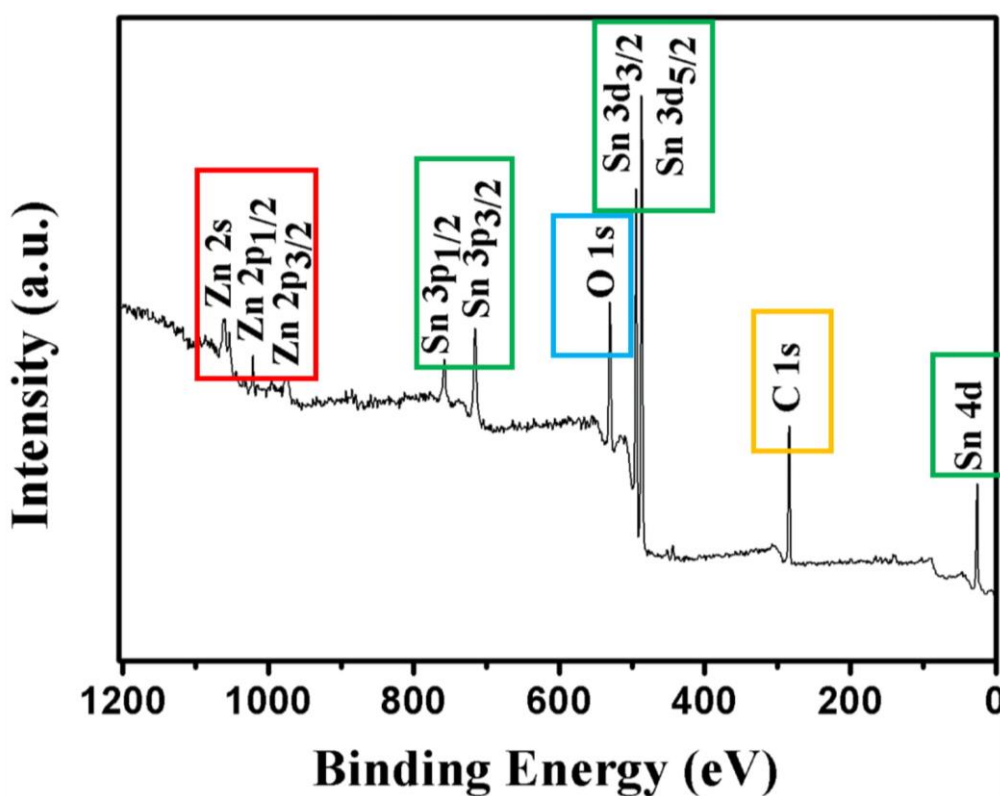
為了分析氧化鋅/二氧化錫複合空心球的元素組成分佈，對氧化鋅/二氧化錫複合空心球進行掃描 TEM 分析，如圖五(i~l)所示。圖(j)中

錫的訊號證實了其為中空結構，而圖(k)由鋅的訊號可判斷出氧化鋅的分布，證明了氧化鋅均勻複合在空心球上。



圖五、(a-b)純二氧化錫空心球的 TEM 圖 (c)純二氧化錫空心球的 HRTEM 圖(d-e)
氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 TEM 圖
(f)氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 HRTEM 圖
(g-h)為(f)圖中所標示之放大圖，分別為二氧化錫及氧化鋅
(i-l)掃描 TEM 圖

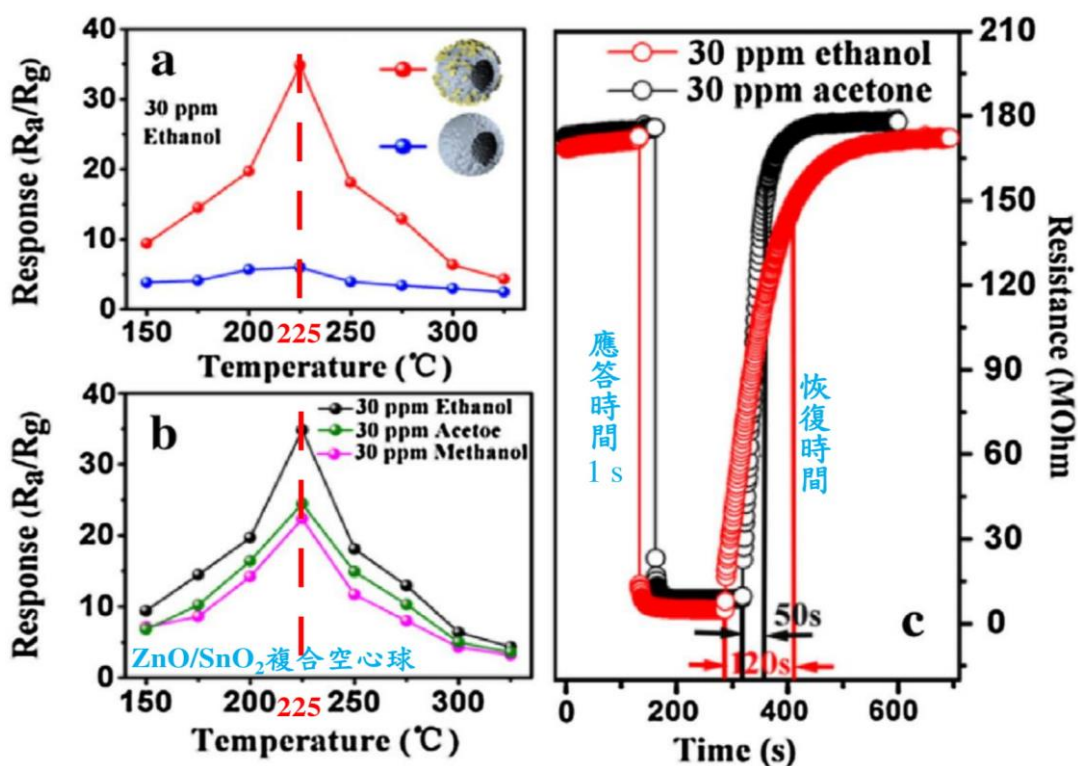
圖六為氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, X 射線光電子能譜)圖，所有對應於錫、鋅、氧和碳的峰都沒有觀察到其他雜質，此結果證實了材料的高純度。



圖六、氧化鋅/二氧化錫複合空心球的 XPS 圖

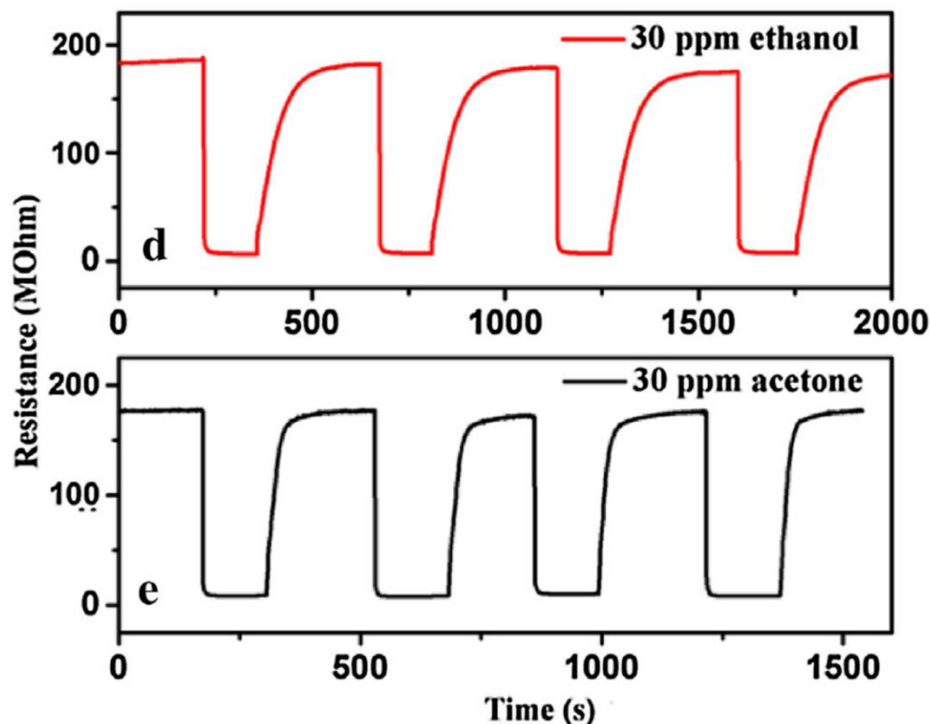
為了探討兩者的感測效能，我們做了應答測試。圖七(a)為利用純二氧化錫空心球和氧化鋅/二氧化錫複合空心球作為感測材料的感測器在乙醇濃度為 30 ppm 下的應答圖，可以看到複合空心球的應答值比純二氧化錫空心球的應答值來的好，且在 225°C 時擁有最高的應答值。圖七(b)是氧化鋅/二氧化錫複合空心球感測器分別對濃度皆為 30 ppm 的乙醇、丙酮及甲醇進行測試的應答圖，也能觀察出在 225°C 時

擁有最高的應答值，所以可以得知 225°C 為最佳工作溫度。圖七(c) 為氧化鋅/二氧化錫複合空心球感測器在通入濃度為 30 ppm 的乙醇及丙酮的應答-恢復曲線圖，對乙醇和丙酮的應答時間皆為 1 秒，而恢復時間分別為 120 秒和 50 秒。



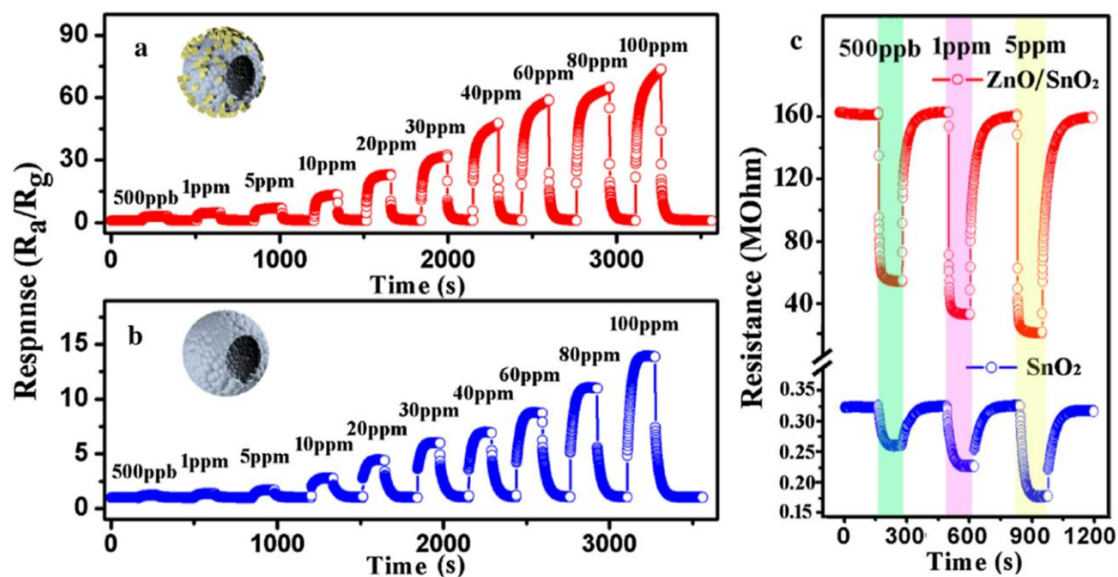
圖七、(a-b)兩種感測器在 30 ppm 乙醇下的應答圖
(c)氧化鋅/二氧化錫複合空心球在 30 ppm 乙醇和丙酮下的應答-恢復曲線圖

圖八為連續四週期的應答-恢復曲線，可看出其穩定性皆不錯。經過圖八及圖七的比較，作者決定將乙醇做為目標氣體，雖然兩者的應答及恢復時間都很短，但感測器對乙醇的靈敏度較佳。



圖八、在 225°C 下通入 30 ppm 乙醇和丙酮的連續四週期應答-恢復曲線

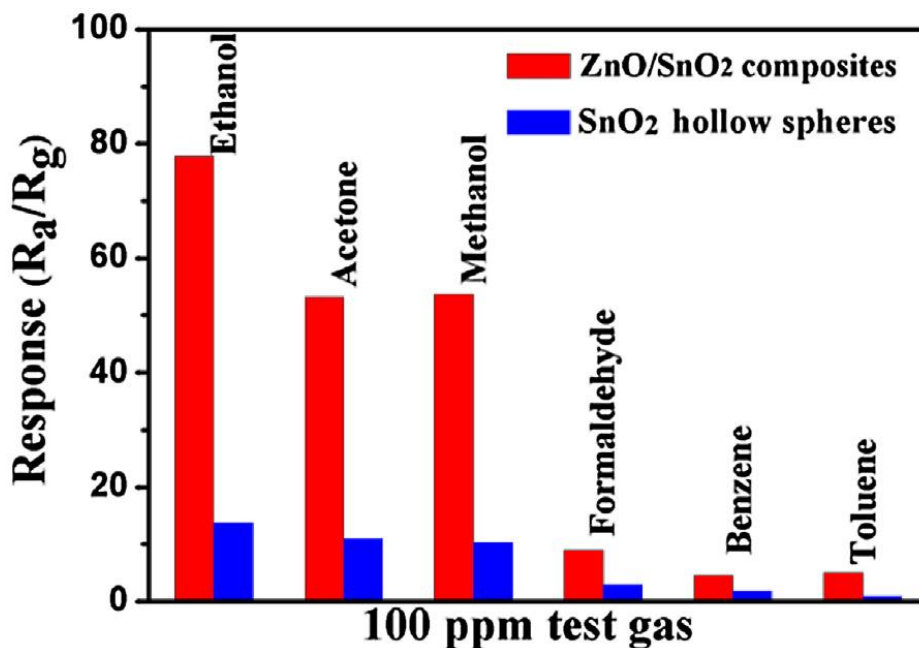
圖九(a)、(b)為兩種感測器在 225°C 時，乙醇濃度從 500ppb~100ppm 的動態應答圖。結果表明，兩種感測器的氣體應答值隨著乙醇濃度的增加而增加，並且在二氧化錫空心球表面上修飾氧化鋅奈米顆粒之後，各種濃度的乙醇應答值明顯增強。此外，最值得注意的是，使用製備好的氧化鋅/二氧化錫複合空心球感測器對 ppb 級的乙醇氣體表現出明顯的應答。圖九(c)顯示了在低濃度乙醇下，兩個氣體感測器的電阻瞬間變化。



圖九、(a-b)兩種感測器在 225°C 時的動態應答圖

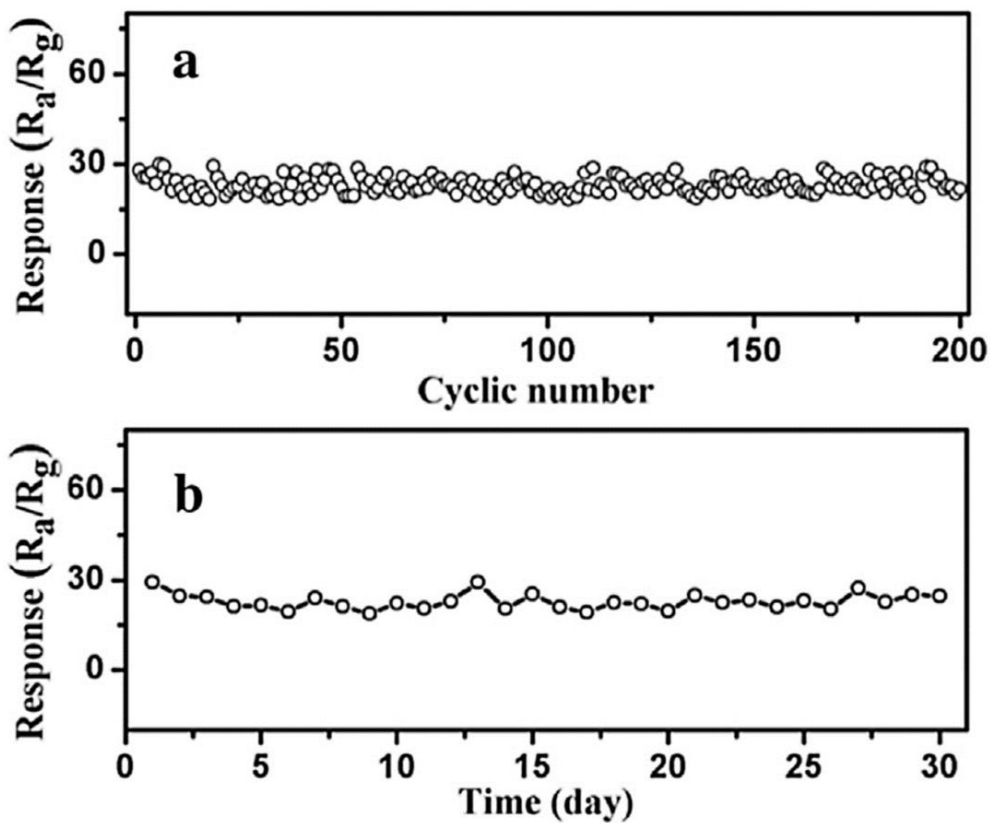
(c)兩種感測器在低濃度下的電阻瞬間變化

除了感測應答之外，選擇性也是氣體感測器的另一個重要標準，特別是在實際應用中。圖十顯示了使用氧化鋅/二氧化錫複合材料和純二氧化錫空心球作為感測材料的感測器的應答圖。在 225°C 下通入六種典型揮發性有機化合物氣體進行應答測試，有乙醇、丙酮、甲醇、苯和甲苯氣體，而氧化鋅/二氧化錫複合材料的感測器對這些目標氣體的應答都有明顯的提高，而且這種感測器在相同濃度 100 ppm 下對乙醇的反應最高 (78.2)，其次是丙酮 (52.1)、甲醇 (53.7) 和甲醛 (8.9)、苯 (4.5)、甲苯 (5.0)。因此，氧化鋅/二氧化錫複合材料可以作為一種有效的氣體感測材料，用於檢測 225°C 的乙醇氣體。



圖十、在 225°C 下兩種感測器對濃度皆為 100 ppm 的各氣體之應答圖

為了研究氧化鋅/二氧化錫複合空心球感測器的穩定性，在 225°C 下對 20 ppm 乙醇做 200 次連續循環應答測試，如圖十一(a)所示。據觀察，感測器的應答值只徘徊在 27 上下而沒有太大的變化，這表明氧化鋅/二氧化錫複合空心球感測器具有優異的重複性。圖十一(b)顯示了 225°C 下通入 20 ppm 乙醇應答對測試天數的函數圖。即使在測試 30 天後，感測器的應答值幾乎不變。這證實了此感測器具有優異的長期穩定性。



圖十一、(a)對氧化鋅/二氧化錫複合物感測器的循環應答測試
(b)在 20 ppm 乙醇下測試天數與應答的函數圖

結論

此實驗成功利用三步法製備出氧化鋅奈米顆粒均勻分布在二氧化錫空心球表面上。這種新型複合材料被用於製造有前途的氣體感測器，它被證實是一種優異的感測材料，其對乙醇具有高應答及低檢測限(可到 ppb 級)。而此感測器也擁有良好的長期穩定性。



參考文獻

Jiangyang Liu, Tianshuang Wang, Boqun Wang, Peng Sun, Qiuyue Yang, Xishuang Liang, Hongwei Song, Geyu Lu, Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas sensor based on hollow ZnO/SnO₂ spheres composite material, Sensors and Actuators B 245 (2017) 551–559.

