

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G01N 27/30

G01N 27/407



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011368.4

[43] 公开日 2005 年 6 月 1 日

[11] 公开号 CN 1621826A

[22] 申请日 2004. 12. 17

[21] 申请号 200410011368.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王 岚 刘雅言 何敬文

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 低功耗纳米气敏元件的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种低功耗纳米气敏元件的制备方法，纳米材料以  $\text{SnO}_2$  为基础材料，制备过程是氨水进入溶液中与  $\text{Sn}^{4+}$  反应生成氧化物锡晶核，28 - 35℃ 的温度下生长、搅拌，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的  $\text{pH} = 7 - 9$ ，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 1.5 - 2.5h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末；将  $\text{SnO}_2$  和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO，充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件，将元件在空气中于 650 - 750℃ 烧结 1.5 - 2.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45 - 50h，测试气敏性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种低功耗纳米气敏元件的制备方法，采用微乳液法，用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.01-0.5ml/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，加入 1.5-2.5g 阴离子表面活性剂脂肪醇聚环氧乙烷醚硫酸脂钠或脂肪醇硫酸盐，加热，搅拌，控制温度为  $28^\circ\text{C}$ - $35^\circ\text{C}$ ，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的  $\text{PH}=7-9$ ，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 1.5-2.5h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末；将  $\text{SnO}_2$  和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO，充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件，将元件在空气中于  $650-750^\circ\text{C}$  烧结 1.5-2.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45-50h，测试气敏性能。

## 低功耗纳米气敏元件的制备方法

### 技术领域

本发明属于材料与器件领域中低功耗气敏元件的制备方法。

### 背景技术

传感器技术是涉及半导体, 微电子, 光, 声, 材料学科等众多学科相互交叉的综合性高新密集型前沿技术, 广泛应用于航天, 航空, 国防科研, 能源, 交通, 环保等各部门, 渗透到人类活动各个领域. 近年来, 纳米技术的应用, 导致许多领域产生突破性进展, 世界各国纷纷将纳米技术纳入自己的关键技术. 而这一技术促进和推动传感器的制造水平, 拓宽了传感器的应用领域. 如用超微粒制作的传感器其灵敏度可提高 1-2 个数量级. 就半导体气体传感器而言, 目前已经使用的大都是加热型的, 耗电量大, 工艺复杂, 像日本费加罗公司的 TGS711. TGS203. TGS712 及国内的 QM-N5. MQ-Y1 型号, 工作温度都在 300-400℃, 必须附带加热系统. 而提高灵敏度, 降低功耗与成本一直是传感器追求的目标.

### 发明内容

本发明的目的是提供一种低功耗纳米气敏元件的制备方法。

纳米粒子的尺寸直接影粒子的响表面效应, 既粒子变小, 粒子表面原子所占比例急剧增大, 其表面能和表面结合能都迅速增大, 使其表现出很高的化学活性, 并且量子尺寸效应决定了材料的一系列特殊性质, 如强氧化性

和还原性。由于纳米晶粒体积小，比表面积大，表面活性中心数多，因而其化学活性和选择性大大高于传统催化剂。本发明利用这些性能使暴露在大气中的无机纳米材料有高的吸附气体功能，达到对不同气体进行检测。

纳米材料以  $\text{SnO}_2$  为基础材料，制备过程是氨水进入溶液中与  $\text{Sn}^{4+}$  反应生成氧化物锡晶核， $28\text{--}35^\circ\text{C}$  的温度下生长，搅拌防止集结，使氧化锡成核与生长分开进行，保证粒子均匀性。根据 Scherrer 公式： $\beta = K\lambda / D\cos\theta$  来估算晶粒尺寸，式中  $\lambda$  为 X—射线的波长， $K$  为  $0.89\text{--}0.9$  的常数， $D$  为晶粒尺寸。本发明制备的晶体为金红石结构，晶粒尺寸  $<100\text{nm}$ 。根据结晶学及气体吸附原理，从微结构上改变，使掺杂的阳离子取代于晶胞中心的  $\text{Sn}^{4+}$ ，因为  $\text{Pd}$  元素的离子能以异价类质同象方式置换  $\text{SnO}_2$  中的  $\text{Sn}^{4+}$ 。形成类质同象混入物后使整个晶胞结构不变。根据吸附气体  $\text{CO}$  会以电子密度大的一端与  $\text{SnO}_2$  作用，所以采取制备纳米  $\text{SnO}_2$  和掺杂  $\text{Pd}$  元素以改善其缺陷。半导体纳米材料具有比表面积大，形成氧吸附中心增多，相对气体阻抗变化大，因而可达到提高传感器灵敏度及降低使用温度，以获得稳定使用的效果。

本发明的基本工艺如下：

采用微乳液法，用  $0.1\text{ml/l}$  的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入  $0.01\text{--}0.5\text{ml/l}$   $\text{HCl}$ ，加入  $1.5\text{--}2.5\text{g}$  阴离子表面活性剂脂肪醇聚环氧乙烷醚硫酸脂钠或脂肪醇硫酸盐，加热，搅拌，控制温度为  $28^\circ\text{C}\text{--}35^\circ\text{C}$ ，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的  $\text{PH}=7\text{--}9$ ，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧  $1.5\text{--}2.5\text{h}$ ，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末；

低功耗  $\text{CO}$  气敏元件的制备是将  $\text{SnO}_2$  和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ ，充分混

合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于 650-750℃ 烧结 1.5-2.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45-50h，测试气敏性能。元件的测试是采用元件与取样电阻串联后，施以 6.0VDC。通过电脑测试电阻两端的电压便反应出元件电导值的变化。

## 具体实施方式

### 实施例 1

用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.01mlH1，加入 1.5g 阴离子表面活性剂，在磁力搅拌器上加热搅拌，控制温度为 28℃-30℃，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的 PH=7，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 1.5h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末，经测试晶粒为 <80nm。将其和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO 充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于 650℃ 烧结 1.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45h，测试气敏特性。用其制备的 CO 气敏元件在通过测试获得元件的气敏性能 50—1000ppm 的 CO 气氛中其电导值均呈现为等幅振荡波形，在低浓度范围内其电导振荡幅度与 CO 浓度为线性关系，而且对气体的选择性较好。

### 实施例 2

用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.05mlH1，加入 2.0g 阴离子表面活性剂，在磁力搅拌器上加热搅拌，控制温度为 30℃-32℃，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的 PH=7，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 2h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末，经测试

晶粒为<80nm。将其和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO 充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于  $700^\circ\text{C}$  烧结 1.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45h，通过测试获得元件的气敏性能 50—1000ppm 的 CO 气氛中其电导值均呈现为等幅振荡波形，在低浓度范围内其电导振荡幅度与 CO 浓度为线性关系，对气体的选择性较好。

### 实施例 3

用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.08mlH1，加入 2.5g 阴离子表面活性剂，在磁力搅拌器上加热搅拌，控制温度为  $32^\circ\text{C}$ — $35^\circ\text{C}$ ，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的 PH=8，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 2h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末，经测试晶粒为<100nm。将其和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO 充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于  $700^\circ\text{C}$  烧结 1.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45h，测试获得元件的气敏性能 50—1000ppm 的 CO 气氛中其电导值均呈现为等幅振荡波形，在低浓度范围内其电导振荡幅度与 CO 浓度为线性关系，对气体的选择性好。

### 实施例 4

用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.8mlH1，加入 1.7g 阴离子表面活性剂，在磁力搅拌器上加热搅拌，控制温度为  $30^\circ\text{C}$ — $35^\circ\text{C}$ ，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的 PH=9，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 2h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末，经测试晶粒

为 $<100\text{nm}$ 。将其和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO 充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于  $750^\circ\text{C}$  烧结 1.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45h，测试获得元件的气敏性能 50—1000ppm 的 CO 气氛中其电导值均呈现为等幅振荡波形，在低浓度范围内其电导振荡幅度与 CO 浓度为线性关系，对气体的选择性好。

#### 实施例 5

用 0.1ml/l 的  $\text{SnCl}_4$  溶液，加入 0.1mlH1，加入 2.3g 阴离子表面活性剂，在磁力搅拌器上加热搅拌，控制温度为  $30^\circ\text{C}$ — $35^\circ\text{C}$ ，然后依次加入双氧水和环乙烷，再加入氨水并控制溶液的  $\text{PH}=8$ ，制成氧化锡沉淀，经过陈化，过滤，烘干，研细，再将其在高温煅烧 2.5h，获得  $\text{SnO}_2$  超细粉末，经测试晶粒为 $<100\text{nm}$ 。将其和添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Pd、InO 充分混合研磨后，用去离子水调成糊状，涂敷在预先烧制的铂丝线圈上，制成微珠式元件。将元件在空气中于  $750^\circ\text{C}$  烧结 1.5h，再将元件焊接在气敏座上，电老化 45h，测试获得元件的气敏性能 50—1000ppm 的 CO 气氛中其电导值均呈现为等幅振荡波形，在低浓度范围内其电导振荡幅度与 CO 浓度为线性关系，对气体的选择性好。