

中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組 物理科

040108

奈米二氧化錫氣體感測器

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高二 蕭維翰 高二 戴嘉駿 高二 徐文彬 高二 陳錫安	指導老師： 何俊昌 鄧明聖
---	-----------------------------

關鍵詞：奈米二氧化錫、感測器

摘要

由文獻記載得知，奈米半導體材料在遭受環境刺激時，例如氣體或溫度的改變，會產生導電能力的變化，而且若在極性的奈米材料中添加其他非極性材質，其變化或許會更顯著，因此我們認為，奈米材料可以擔任氣體感測器的關鍵素材。

爾後從超微導體材料的書籍與老師的資料分享得知，二氧化錫(SnO_2)奈米材料很適合擔任氣體感測器，於是我們將 SnO_2 奈米材料與其他有機膠體，如：幾丁質，混合，之後燒結在玻璃基板上，組裝入針筒，製成氣體感測器，並進行通過氣體對電阻乃至電壓改變的測試。

經過實驗，發現感測器對電阻改變的確有明顯的響應，再經圖表的比對分析後，大致可指出反應性好的感測器之樣貌。但實驗仍有力求完善與精確的空間，以避免誤差對結果的影響。接下來也繼續進行新層面的開發，期待更完善的研究結果。

壹、 研究動機

筆者自老師處得知 SnO_2 奈米材料的性質，以及學長所留下的實驗經驗，得知 SnO_2 奈米材料燒結在玻璃基板上在遭遇不同氣體時，電阻會發生改變，故希望透過混合其他複合材料，如：幾丁質，控制混合比例等條件，製成氣體感測器，在定量定壓下檢測其在氣體通過時的電阻改變程度，並探討其應用層面及效率。

貳、 研究目的

- 一、製造不同混合比例之 SnO_2 幾丁質膠體溶液。
- 二、燒結上述膠體溶液於玻璃基板上，裝置成密封之氣體感測器。
- 三、探討特定膠體混合比例、不同氣體成分下，氣體感測器電阻的變化率。

參、 研究設備與器材

自製齒輪組（樂高玩具）
馬達
直流電源供應器
超音波粉碎機
鈉玻璃（ $1.2 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ）
高溫爐
電子天平
10mL 注射筒
50mL 注射筒
雙電源供應器
自製惠司通電橋（麵包板、電子材料）
電壓隨耦器

氣壓感測器
微量滴管
數位電錶
電腦
鑽孔機
彩色數位示波器

$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (永光產品 AT-450)

SnCl_4

乙酸

螃蟹殼(幾丁質 Chitin)

氫氧化鈉

鹽酸

丙酮

酒精

肆、研究方法及過程

一、安裝齒輪組

將自製齒輪組連結馬達架起並懸掛細繩於其下，用以自奈米膠體溶液中緩慢拖起玻璃片(每小時上升 44.4 mm)，電源以直流電源供應器提供，電壓為 1.5v。

註：理論上，拖曳得愈緩慢，膠體溶液在玻璃板上之塗佈愈均勻。

二、製備 $\text{SnO}_2\text{-SnCl}_4$ 母液

取 33.33g 之 SnCl_4 晶體加入 100mL 之 SnO_2 溶膠 (1.28M)，若干分鐘後即自然溶解

註：添加之 SnCl_4 目的為增加溶膠之 Sn^{4+} 離子濃度。

三、清洗玻璃作為基板

(一)以 0.1M 之 NaOH 清洗鈉玻璃片，蒸餾水沖淨。

(二)再以 0.1M 之 HCl 清洗鈉玻璃片，蒸餾水沖淨。

(三)最後以丙酮漂洗，置放於櫃中風乾。

四、製備蟹殼幾丁質：去除蟹殼之蛋白質及碳酸鈣

(一)將螃蟹殼用清水沖洗，去除表面的污物。

(二)將螃蟹丟進 1M 之 NaOH 中煮沸一小時，去除蟹殼之蛋白質。

(三)將煮過之蟹殼用清水沖洗過，再放入 6M 之 HCl 中一天去除蟹殼表面之 CaCO_3 。

(四)將泡過 HCl 的蟹殼，用清水沖洗至中性，再泡入飽和的 NaOH 中浸泡一個月備用。

五、製備奈米級 SnO_2 與幾丁質 Chitin 膠體溶液

(一)製備幾丁質溶膠：取純乙酸 50mL，加水至 100mL，置入 5 克步驟 7 所製之蟹殼幾丁質，以加熱器加熱，約 10 分鐘即溶解。

(二)取 $\text{SnO}_2\text{-SnCl}_4$ 母液加入幾丁質膠體溶液，比例分別為：

幾丁溶膠	SnO ₂ - SnCl ₄
9mL	1mL
8mL	2mL
7mL	3mL
6mL	4mL

表一

(三)以超音波粉碎機震盪該溶膠，使其均勻且產生微泡，P=4 瓦特，4 分鐘。

六、將 SnO₂-Chitin 溶膠燒結於玻璃上

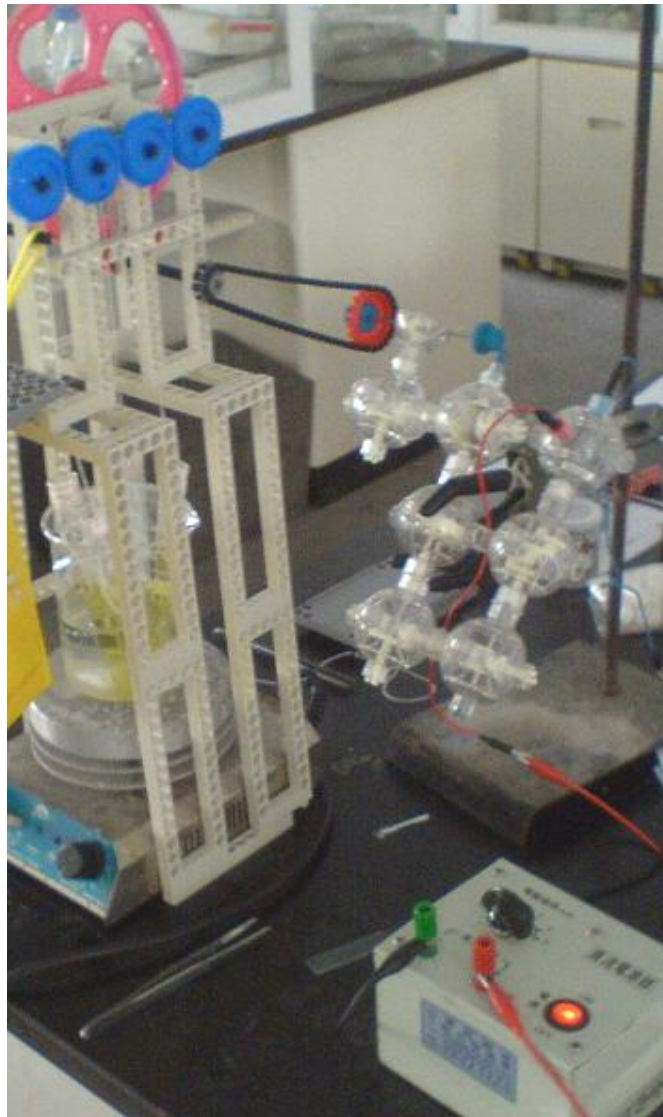
(一)以齒輪機械組懸掛玻璃片置入溶膠，如圖一。

(二)吊起後晾乾，放入小乾鍋，以鋁箔包覆之，如圖二。

(三)置入高溫爐燒結：25°C~450°C 升溫 30 分鐘，450°C 持溫 120 分鐘。

(四)燒結完成後以三用電錶測其電阻，若有電阻變化響應表示成功。

註：震盪產生微泡之目的在於希望藉由增加奈米塗佈表面之岐嶇增加其靈敏性。

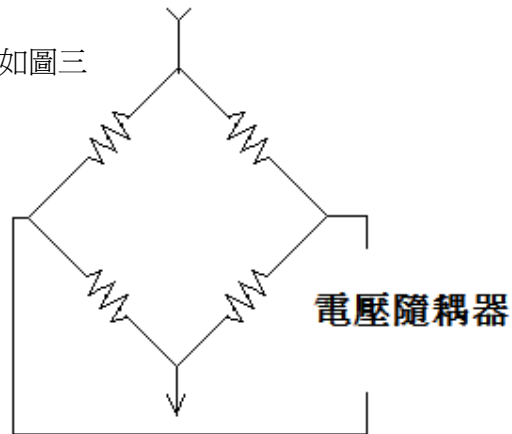


圖一



圖二

七、組裝惠司同電橋，如圖三



圖三

八、組裝電壓隨耦器

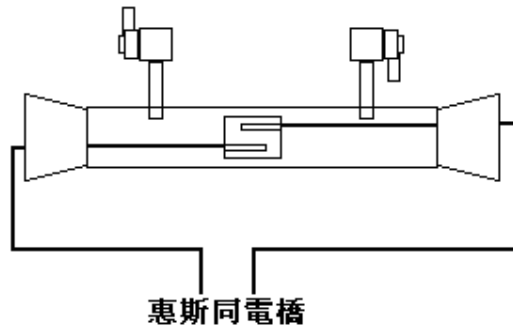
電壓隨耦器為非反相運算放大器之特殊情形，它將輸出電壓直接回授至反相輸入端。由圖四可知，因電壓隨耦器之輸出直接回授至輸入端，回授電路之增益為 1，即 $B=1$ 。故其閉環路增益為： $A_{cl(VF)}=1$

圖四

電壓隨耦器之特點為輸入阻抗值極高，但輸出阻抗卻甚低。此特點使得電壓隨耦器為高阻抗信號源與低阻抗負載間極佳之緩衝放大器。

九、組裝感測器(如圖五、圖六)

- (一) 切除 10mL 注射筒之尖端。
- (二) 在兩端刻度處以鑽孔機鑽孔，直徑 4mm。
- (三) 在玻璃片兩側黏貼銅膠帶，中間留縫隙，1mm 寬。
- (四) 以鱷魚夾夾住銅膠帶與玻璃片。
- (五) 置玻璃片於感測器中以電線引出。
- (六) 以矽膠塞封住兩端，三向閥封住鑽孔機所鑽之孔。

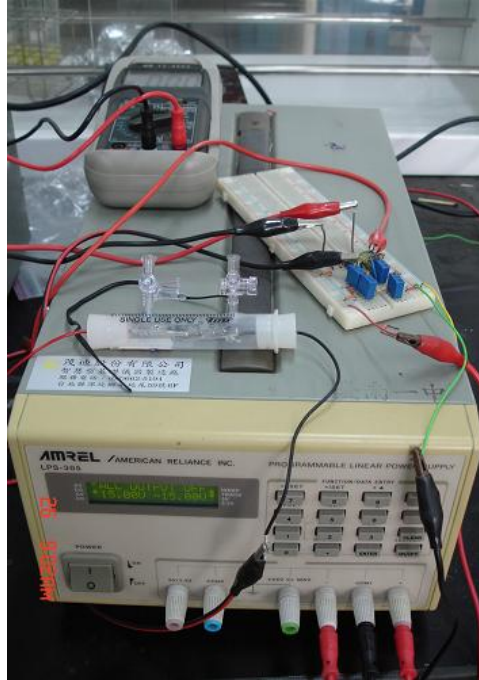


圖五



圖六

十、組合感測器、雙電源供應器與數位電錶，如圖七



圖七

十一、製備酒精(C_2H_5OH)氣體

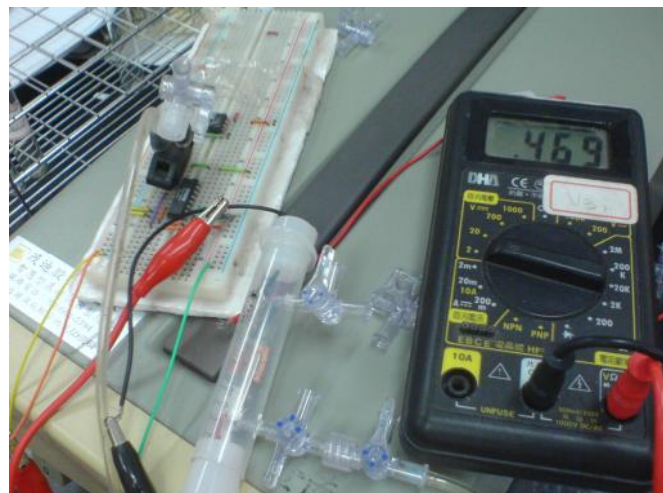
以微量滴管在 50mL 注射筒中滴一滴酒精，並與大氣連通，控制在 1atm。

十二、測定 SnO_2 -Chitin 感測器對嘴巴呵氣之響應

- (1) 連結感測器與惠司同電橋，在電壓隨耦器輸出端接上介面卡及電壓偵測機。
- (2) 以口對感測器呵氣。
- (3) 電壓對時間之圖表可透過軟體 Data Studio 於電腦顯示。

十三、測定 SnO_2 -Chitin 感測器對 C_2H_5OH 氣體之響應

- (1) 連結感測器及數位電錶，如圖八。
- (2) 並於其中通入飽和酒精氣體，由氣壓計控制在 1atm，測量其電阻。
- (3) 待其電阻趨於穩定值，再將外界大氣通入，測量電阻升高與時間的關係。



圖八

十四、對於氣體飽和蒸汽壓的計算：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{P}{T^2} \quad (\text{式一})$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (\text{式二})$$

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (\text{式三})$$

$$\ln P + C_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(-\frac{1}{T} + C_2 \right) \quad (\text{式四})$$

$$\text{令 } \frac{\Delta H C_2}{R} - C_1 = C$$

$$\text{則 } \ln P = -\frac{\Delta H}{TR} + C \quad (\text{式五})$$

註：此即 Clausius-Clapeyron equation

$$\Rightarrow P = e^{-\frac{\Delta H}{TR} + C} \quad (\text{式六})$$

若對(式二)定積分

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{式七})$$

$$[-\ln P]_{P_1}^{P_2} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (\text{式八})$$

可得：

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{式九})$$

$$\left(P: \frac{Nt}{m^2}, R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}, T: K, \Delta H: \text{蒸氣壓蒸發熱} \right)$$

(一)計算某溫度下， C_2H_5OH 氣體的飽和蒸汽壓：

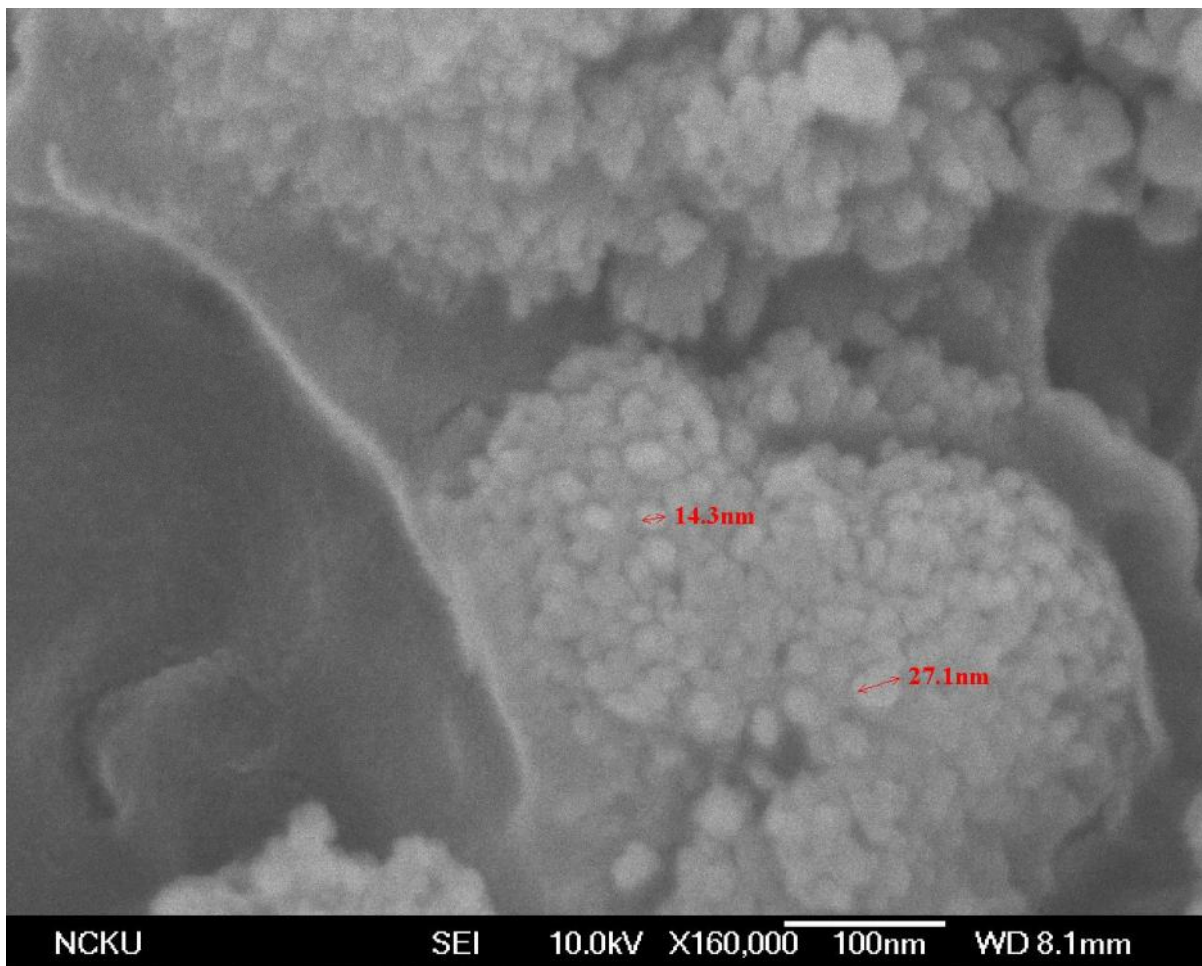
再以内插法求得當日飽和蒸汽壓 P_0 。

不同溫度下， C_2H_5OH 氣體的飽和蒸汽壓：

T()	P(kPa)
0	1.50
25	7.87
50	29.5
75	88.8
100	224

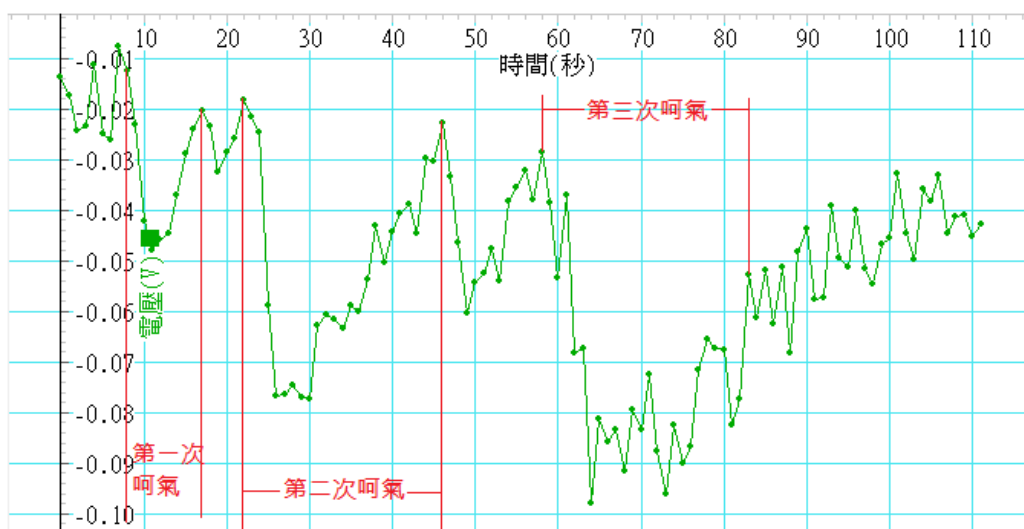
表二

伍、 研究結果



圖九---純 SnO₂

一、 1atm、23°C 下，SnO₂-Chitin 感測器對嘴巴呵氣之響應：



圖十
9

二、1atm、23℃下，SnO₂-Chitin 感測器對 C₂H₅OH 氣體之響應：

大氣壓力=75cmHg

飽和蒸汽壓之計算：

當日氣溫 23°C=296K

由(式九)得 $H=44893.54722$

再將當日氣溫代入(式九)

得當日飽和蒸汽壓=6963.1070Pa=52mmHg

註：若將 H 代入(式六)，求得積分常數 $C=27.09079017$

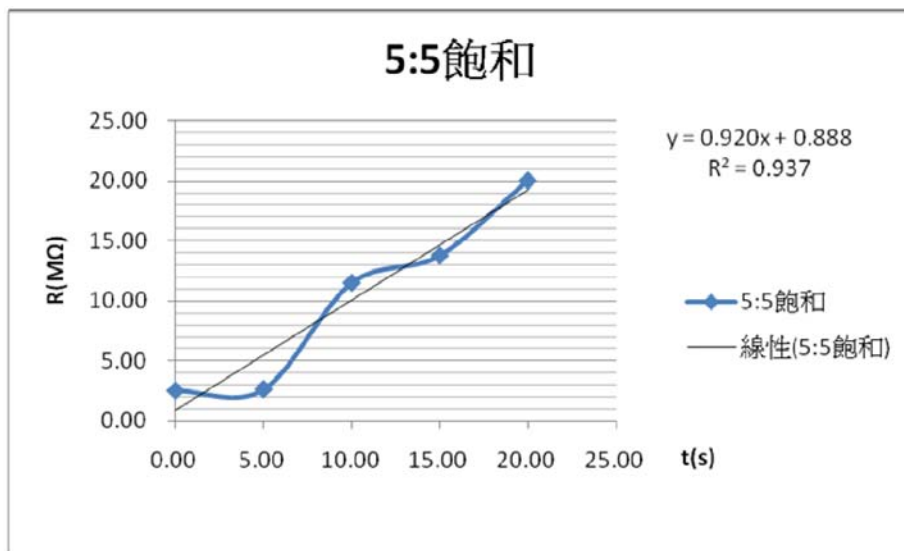
然後得微分方程式 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{P}{T^2}$ 之特解

$$P = e^{-\frac{\Delta H}{TR} + 27.09079017}$$

代入得飽和蒸汽壓=6963.107027

然因在此使用式(式九)較簡潔直接，但以後若要推廣不同溫度則以(式六)為佳。

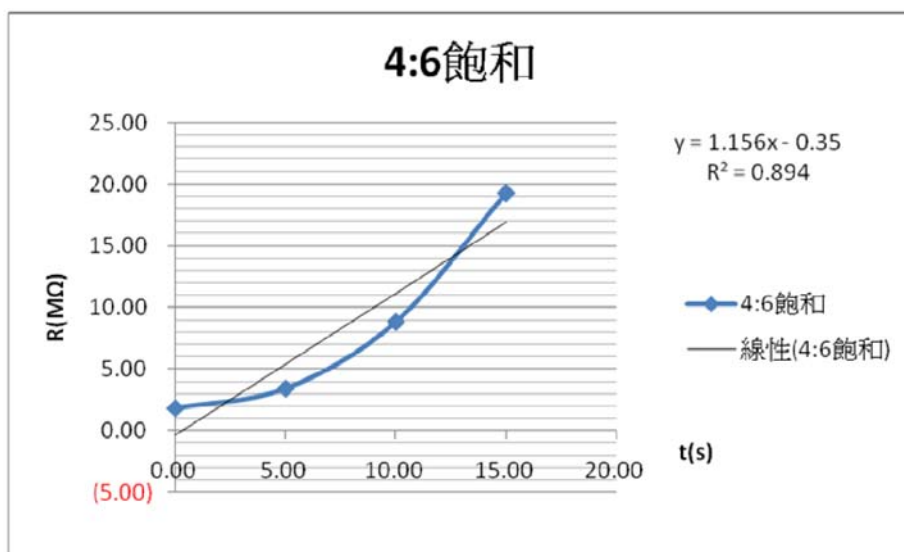
(一)SnO₂ : Chitin = 5 : 5



時間(秒)	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00
電阻(M)	2.54	2.66	11.50	13.77	20.00

表三

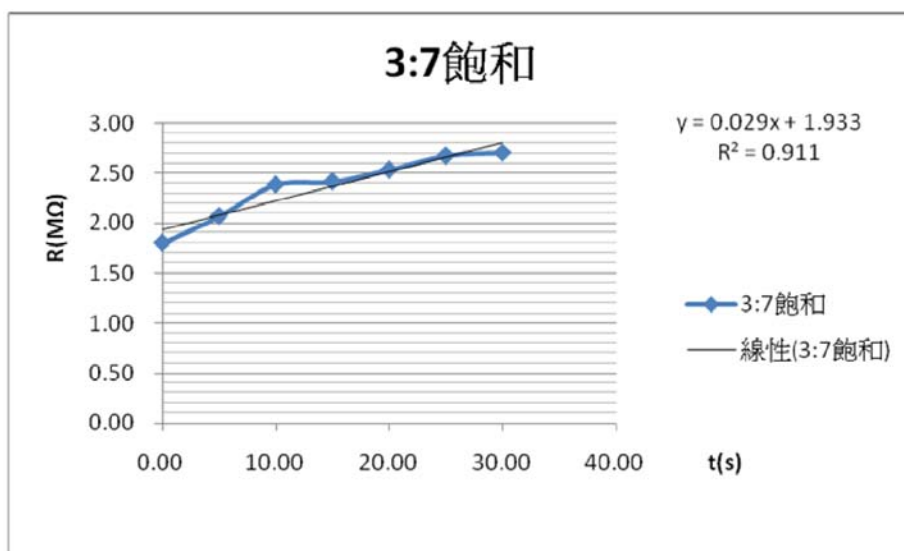
(二) SnO₂ : Chitin = 4 : 6 , 飽和蒸汽壓



時間(秒)	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00
電阻(M)	1.80	3.40	8.82	19.26	20.00

表四

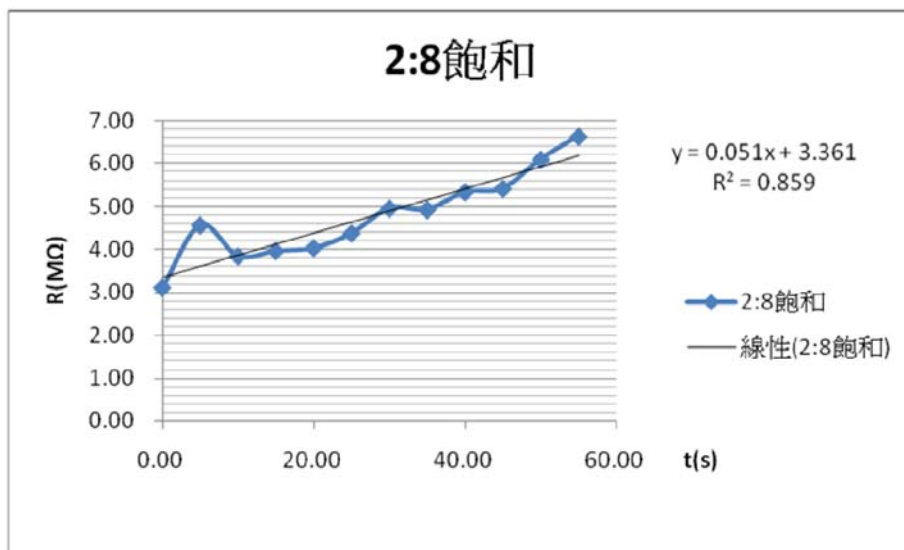
(三) SnO₂ : Chitin = 3 : 7 , 飽和蒸汽壓



時間(秒)	0	5	10	15	20	25	30
電阻(M)	1.8	2.07	2.39	2.42	2.54	2.68	2.71

表五

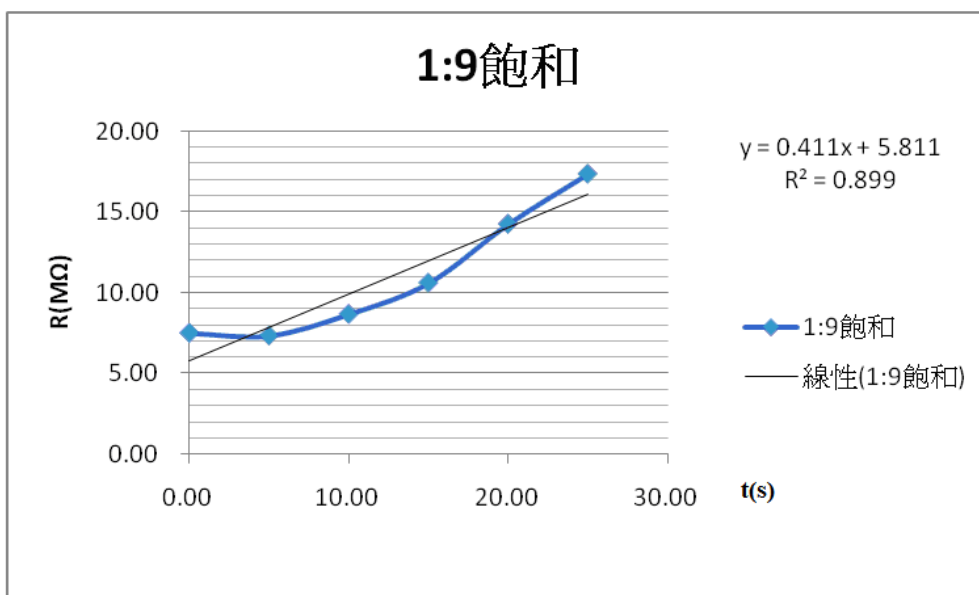
(四) SnO₂ : Chitin = 2 : 8 , 飽和蒸汽壓



時間(秒)	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00
電阻(M)	3.12	4.57	3.85	3.97	4.04	4.38	4.96	4.93	5.34	5.42	6.10	6.64

表六

(五) SnO₂ : Chitin = 1 : 9 , 飽和蒸汽壓



時間(秒)	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
電阻(M)	7.50	7.33	8.67	10.60	14.25	17.35

表七

陸、討論

一、實驗設計所測乃是測量通入外界空氣後感測器自低電阻回到正常狀態的情況，也就是其靈敏度。由(表三)到(表七)之趨勢線斜率顯示：

$\frac{SnO_2}{Chitin}$ 值分別為 $\frac{5}{5}$ 與 $\frac{4}{6}$ 者，電阻回復的時間最短，甚至很快就突破數位電錶讀取的上

限，甚為敏銳。判斷是因 SnO_2 比例較高， Sn^{4+} 離子濃度亦較高的關係所導致。

二、(表三)、(表四)、(表七)中，電阻皆有先降後升的一個形勢存在，與原先預估之單純上升有所出入，初步測試懷疑是通氣時氣體流經之動壓力擾動有關，又或者可能其函數本存在著相對極值，可待分析。

三、對於燒結完成之玻璃片，留有碳殘留的往往效能不高，因此置玻璃片入乾鍋時，應斜斜倚立鍋壁，僅以兩頂點接觸，避免碳殘留。

四、承第三點，感測器對於外界污染極敏感，暴露一段時間過後的玻璃片大都不復能使用，校正誤差前應全面避免玻璃片遭受污染。

柒、結論

一、由於目前燒結裝置之感測器抗阻過大，一直處於 M 的數量級，裝置在惠斯同電橋以介面卡或示波器或電壓感測器偵測時，超過其內建阻抗負荷，會呈現不明顯，或不正常的電壓數值，是以無法以電壓的方式呈現，於是關於感測器的燒結與組裝，未來可朝向多層次燒結的方向發展，也就是多燒鍍幾層金屬，希望藉由濃度的增高，阻抗的降低，提高其實用性。

二、目前導電性能的測試仍以讀取數位電錶之讀數為數據來源，由於數位電錶在量測時內部有電阻通過，使其讀數的準確性打折，然而，由於第一點的原因，是以無法以較精確的儀器測量，未來希望全面改接惠斯同電橋，透過 OPA 電壓隨耦器的方式以電腦讀取數據來檢測，以求達更精確。

三、目前只有正式測試且呈現對單一氣體：酒精，的導電性能變化，但由(圖十)，以口對其呵氣的資料顯示，感測器對於口中的水蒸氣也有明顯的響應，那麼，其他的氣體也就有了想像空間，之前曾嘗試過對丙酮的反應，甚是劇烈，未來預計朝向 CH_4 等氣體嘗試，並以量化測量，若再能將氣體之間反應分離，推廣性將大大提升。

四、承第三點，對於酒精，本作之測量僅只於飽和蒸汽壓的酒精氣體，未來還可以往不同濃度的同樣氣體做分類檢測的方向進行，但因液體的飽和蒸汽壓小，不能以液量正比於氣體分壓，所以採取以體積控制分壓，關於配製不同濃度氣體的方法構想，

如下以酒精為例：

(一)以微量滴管在 50mL 注射筒中滴一滴酒精，令其為甲管，並以氣壓計控制在 1atm，體積為 V_0

(二)填充空氣於另一 50mL 注射筒中，令其為乙管，同樣控制在 1atm，體積為 V_1

(三)以三向閥連結兩管，使空氣不外漏，將甲管中 $(x-1)V_1$ 的氣體壓入乙管，則甲管之體積為 xV ，由理想氣體方程式：

$$PV = nRT$$

得對於甲管壓入乙管之酒精氣體，其蒸氣壓為 $\frac{P_0}{x}$

(四)拔出甲管關閉三向閥，乙管即為所求氣體可望藉此方法歸納出不同膠體溶液混合比例與不同濃度氣體的最佳反應組合。

五、對於混合膠體溶液之材料，本次使用醋酸溶解之幾丁質，另有一可嘗試材料：硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ，但因溶解硬脂酸於奈米溶液中需一邊加熱，加熱時對於溶膠濃度的控制就會隨著水分蒸發而失控，自溶膠中拖曳玻璃片上來亦然，此一技術上的瓶頸尚待克服，是以沒有展示硬脂酸感測器的檢測成果，日後望能克服加熱上的技術問題，製備多樣化的感測器來檢測。

六、燒結溫度此實驗是控制在 $25^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 升溫 30 分鐘， 450°C 持溫 120 分鐘之唯一組合，無從比較其他溫度燒結出來的玻璃片之奈米尺寸效應，未來亦可嘗試其他燒結溫度與時間的燒結成果。

七、材料及偵測氣體推廣後，便可望組合出最佳之感測器，屆時便可考慮實際生活的應用性，微小化精緻化後，用於生活中危險氣體的偵測。

捌、參考資料及其他

一、超微粒子理論應用

二、運算放大器及線性機體電路

三、鈦、鐵、鋅的氧化物奈米顆粒之製備與燒結及其對有機染料之光分解《台南一中九十二學年科度科學作品彙編》

四、包埋酵母的幾丁球珠對含銅、鐵、鋁、鉛離子之廢水處理及應用《台南一中九十二學年科度科學作品彙編》

五、化學大辭典

【評語】 040108

- 1、 本作品量測奈米級 SnO_2 顆粒薄膜因氣體環境所引發電阻的改變，用以感測外在的氣體，主題應有探討的空間。
- 2、 應可對實驗參數有較精確的調控，對樣品的品質與材料應可作進一步更細微的探討，以期對材料系統有較佳掌握。
- 3、 實驗數據應可進一步思考，而非全數用線性關係來描述數據。
- 4、 能思考系統的應用及實用性值得推廣。