

文章编号: 1674-2869(2016)06-0554-06

介孔二氧化锡纳米材料的臭氧气敏性能

洪玉元, 孟 柱, 许梦莹, 陈紫伟, 杨 静, 林志东*

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:以葡萄糖缩合的碳球为模板,由 SnCl_4 水热反应制备介孔结构的二氧化锡纳米材料,通过X射线衍射、扫描电子显微镜和透射电镜等表征介孔材料的结构和形貌,发现制备的二氧化锡为四方晶系金红石结构,晶粒尺寸13.8 nm.以二氧化锡为敏感材料制作气敏元件,并测试了气敏元件在100℃~420℃温度范围内的气敏性能.结果表明在200℃时,介孔结构的二氧化锡气敏元件对体积分数为 1×10^{-4} 的臭氧的灵敏度为2 089,最低检测浓度低于 3×10^{-6} ($S=28$),气敏响应时间16 s,恢复时间40 s.在此条件下,该气敏元件具有灵敏度高、检测浓度低、响应恢复快等优点,具有商业应用价值.

关键词:臭氧传感器;介孔二氧化锡;纳米材料;气敏

中图分类号:TP212.2 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.06.008

Ozone Gas-Sensing Properties of Mesoporous SnO_2 Nanomaterials

HONG Yuyuan, MENG Zhu, XU Mengying, CHEN Ziwei, YANG Jing, LIN Zhidong*

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China

Abstract: Mesoporous SnO_2 was prepared via hydrothermal process of SnCl_4 , using carbon spheres as the template by condensation reaction of glucose. The structure and morphology of the mesoporous SnO_2 were characterized by X-ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The mesoporous SnO_2 possesses a tetragonal rutile structure with the grain size of 13.8 nm. The gas sensor was fabricated with the mesoporous SnO_2 and its gas performances were investigated at 100℃~420℃. The results show that the sensitivity of mesoporous SnO_2 to volume fraction of 1×10^{-4} ozone is 2 089 at 200℃, and the lowest detection concentration is less than volume fraction of 3×10^{-6} ($S=28$), the response time is 16 s and the recovery time is 40 s. The gas-sensing sensor possesses the properties of high sensitivity, low detection concentration and quick response/recovery under this condition, which has commercial value.

Keywords: ozone sensor; mesoporous SnO_2 ; nanomaterials; gas-sensing

1 引 言

臭氧作为高效杀菌剂和氧化剂已用于农业生产中抵御害虫^[1],水处理中利用其强氧化性分解水中的抗生素和残留有机物^[2-3],食品储存中通过降低海鲜食品中微生物的活性来延长保鲜时间^[4].然而,证据显示长时间暴露在高浓度臭氧中对人类

健康、植物生长、农作物产量存在危害^[5-8],因此快速准确监测臭氧具有重要意义.

在目前的臭氧气敏材料中,以氧化铜^[9-11]、钨掺杂纳米碳管^[12]以及具有独特形貌的氧化锌^[13-15]为主,二氧化锡材料作为臭氧气敏材料的研究还较少.通常情况下,二氧化锡作为一种广谱性气敏材料,对很多气体都有响应,由于其广谱性的气敏

收稿日期: 2016-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51072141)

作者简介: 洪玉元,硕士研究生. E-mail: hongyuyuanboy@163.com

*通讯作者: 林志东,博士,教授. E-mail: zhidonglin@126.com

特性导致气敏元件的选择性差,在专项检测方面有所限制.为获得灵敏度高、选择性强的二氧化锡气敏材料,很多研究者选择不同的方法从不同的角度来改善二氧化锡材料的气敏性能:Kradir等人^[16]合成出低温检测氢气的纤维结构二氧化锡;Zhong等人^[17]合成出超细的 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米晶颗粒,并具有优异的气敏性能;Ren等人^[18]利用一种新的溶剂热法制备出高比表面积的二氧化锡纳米颗粒;Cho等人^[19]在二氧化锡中掺杂金属铈制备出具有优异性能的三甲胺气敏元件;然而只有很少的方法能改善二氧化锡的臭氧气敏性能,Mills等人利用原子层沉积的方法制备出低温二氧化锡臭氧气敏材料,但该方法能耗较高,且对沉积设备参数的要求较高,而且制备出来的材料对臭氧灵敏度较低^[20].

笔者以葡萄糖水热缩合的碳球为模板,水热反应制备出粒径小、比表面积高的介孔二氧化锡纳米材料,所制备的介孔二氧化锡为四方晶系金红石结构,以此介孔二氧化锡材料制备的臭氧气敏元件,对臭氧表现出快速响应、高灵敏度的优异气敏性能,并且制备的气敏元件具有低能耗的特点,更有利于二氧化锡作为一种臭氧检测材料在商业领域中实现应用.

2 实验部分

2.1 介孔二氧化锡的制备

以五水四氯化锡、葡萄糖和去离子水为原料,通过一步水热法并辅以500℃煅烧制备介孔二氧化锡纳米材料.实验过程如下:将10 mmol的五水四氯化锡和20 mmol的葡萄糖完全溶解在70 mL的去离子水中,将完全溶解的均相溶液转移到100 mL的水热反应釜中,控制水热温度为200℃并维持12 h,样品室温下冷却后得到深棕色的溶液,在离心力作用下用乙醇和去离子水交替洗涤多次,并将得到的样品在80℃下干燥12 h,将烘干后的样品放进马弗炉中500℃煅烧30 min,冷却后的样品研磨即为介孔二氧化锡纳米材料.

2.2 材料表征

利用X射线衍射仪对介孔二氧化锡的晶体结构进行表征,用场发射扫描电镜(Hitachi S4800)和透射电镜(JEOL JEM-200CX)对样品形貌进行表征,利用美国康塔公司NOVA 2000e比表面与孔径分析仪测试介孔 SnO_2 的比表面积和孔径分布.

2.3 元件制作和气敏测试

元件制作过程如下:在研钵中将介孔 SnO_2 样品和适量的乙醇充分研磨至糊状,均匀涂在两端

连接有金电极和铂电极的氧化铝陶瓷的表面,涂覆完后将陶瓷管静置干燥24 h,并在陶瓷管中间嵌入一根电阻为32 Ω的镍-铬合金加热丝,气敏元件的结构如图1所示,最后将制作好的元件在340℃老化24 h.

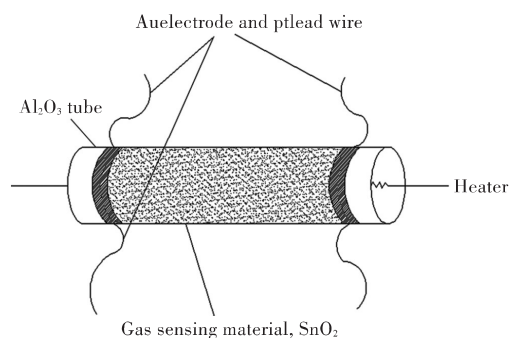


图1 气敏元件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sensor

使用静态配气法,利用炜盛WS-30A气敏元件测试系统进行气敏性能测试,该仪器主要由测试和数据处理两部分组成.在实验过程中,通过调节加热丝两端的电压来控制元件的工作温度.还原性气体(乙醇、氢气、丙酮等)常常作为测试气体,氧化性气体(臭氧、二氧化氮、氨气等)很少作为测试气体.对于还原性气体而言,灵敏度的计算公式为 $S=R_a/R_g$ (R_g 表示在气氛中的电阻, R_a 表示在空气的电阻);对于氧化性气体而言,灵敏度的计算公式为 $S=R_g/R_a$.在本文中,定义响应时间 t_{res} 为气敏元件从接触待测气体开始到其电阻值达到稳态90%所用的时间,恢复时间 t_{rec} 为气敏元件从离开待测气体到其电阻值恢复到稳定值90%所用的时间.

3 结果与讨论

3.1 结构和形貌

通过XRD对制备的样品进行表征,样品的XRD谱图如图2所示,由图2可以看出样品的特征峰与PDF卡片号为NO.41-1445衍射峰完全匹配,为四方晶系金红石结构 SnO_2 .结合图谱中的特征峰(110)(101)(200)和(211),根据谢乐公式计算出样品的晶粒尺寸为13.8 nm.

通过扫描电镜对样品进行分析,可以看出样品为珊瑚状结构,如图3(a)所示;通过透射电镜可以清晰的观察到 SnO_2 颗粒的微观结构,如图3(b)所示.综合扫描电镜图和透射电镜图,分析珊瑚结构 SnO_2 形成过程如下:在水热过程中,大量的羟基官能团(OH^-)吸附在由葡萄糖分解形成的碳球表面, Sn^{4+} 和表面的 OH^- 反应生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶吸附

在碳球表面,珊瑚状结构的初始形貌由碳球堆砌而成,伴随着后续的高温热处理过程,碳球和氧气充分反应而被除去,便形成了二氧化锡颗粒堆砌而成的珊瑚状结构^[21-22].

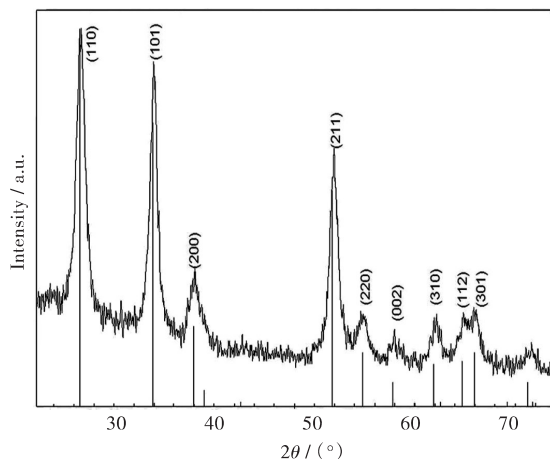


图2 样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of the sample

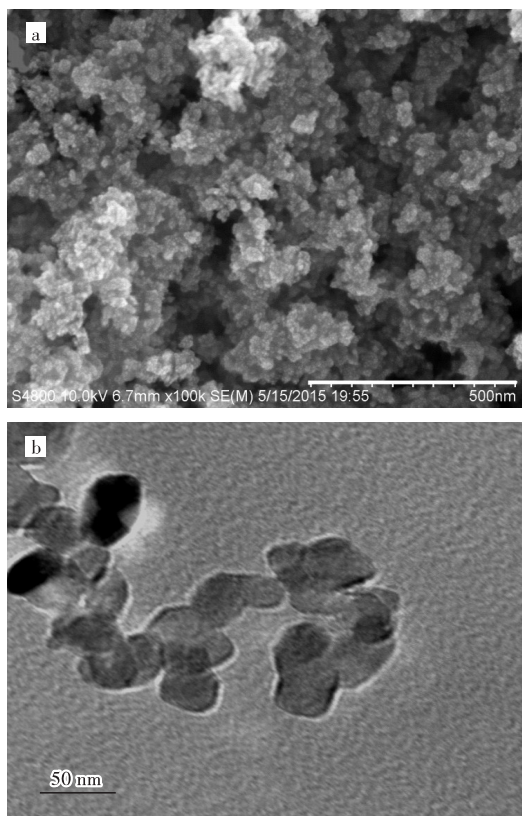


图3 二氧化锡的(a)扫描电镜图和(b)透射电镜图

Fig. 3 Images of (a) SEM and (b) TEM of SnO₂

通过N₂气体吸附-脱附对样品的比表面和孔径分布进行分析,样品孔径分布曲线(BJH)和氮气吸附脱附曲线(adsorption-desorption isotherm)如图4所示,图中的吸附-脱附等温曲线属于第四类

(IV)氮气等温吸附-脱附曲线,而且在相对压力(p/p_0) 0.8~0.99之间出现的迟滞环类型符合H3型^[23-24],说明制备的SnO₂为介孔结构,比表面积为43.833 cm³/(g·nm).而且从孔径分布曲线也可以看出,样品的最可几孔径约为10 nm,更是直接证实了样品的介孔结构.

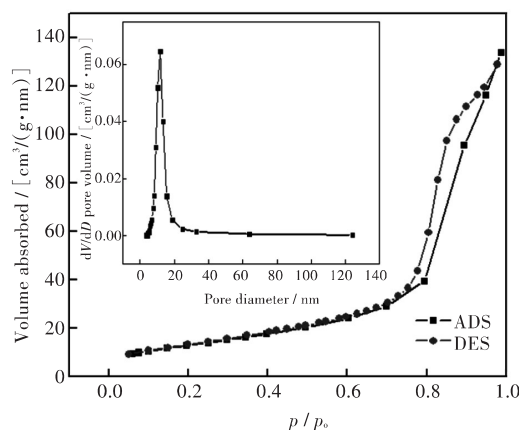


图4 样品的氮气吸附-脱附等温线和BJH孔径分布曲线(插图)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherm of the SnO₂ and BJH pore size distribution(inserted)

3.2 气敏性能

半导体的工作温度对其灵敏度有重要的影响^[25],在不同的工作温度下测试了二氧化锡元件对气体体积分数为 1×10^{-4} 的4种气体(乙醇、臭氧、丙酮、苯)的灵敏度.图5(a)是在100℃~420℃温度范围内,二氧化锡元件对体积分数为 1×10^{-4} 的4种气体的灵敏度-温度曲线.很明显随着温度的上升,灵敏度呈现出先增大后减小的趋势,在测试工作温度范围内均突显出元件对各个气体最佳工作温度和最高灵敏度.元件对臭氧的最佳工作温度为200℃,对臭氧表现出超高的灵敏度($S=2\,089$),而且在同样的测试条件下对4种气体(乙醇、臭氧、丙酮、苯)中的臭氧表现出优异的选择性.

在4种气体对应的最佳工作温度下对体积分数为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 的4种气体进行测试,图5(b)为元件的灵敏度随浓度变化的曲线.从图5(b)可以看出在体积分数为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 范围内,元件的灵敏度随着浓度增加而增加,没有出现饱和的趋势.对臭氧而言,在浓度范围为 $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}$ 时,增长速度较快;当臭氧浓度大于 3×10^{-5} 时,增长趋势降低,但仍然保持增长.气敏传感器对臭氧的检测范围为 $3 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$,当浓度高于 100×10^{-6} 时,灵敏度不再随着浓度的增加而增加,表现出很明显的饱

和趋势;嵌入在图5(b)中的是在检测范围($3 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$)内,臭氧灵敏度 S 和体积分数 φ (Volume fraction)的一个二次线性回归曲线,拟合方程为 $S=1\,995.639\,9-2\,826.845\,41 \times 0.889\,19\varphi$, R^2 为0.987 12.

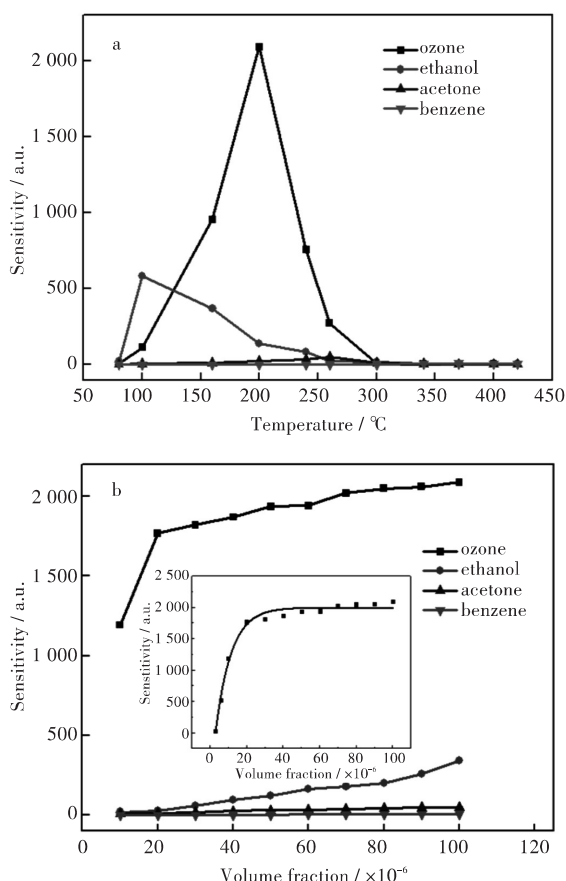


图5 元件对四种气体的(a)灵敏度-温度曲线和 (b)灵敏度-体积分数曲线

Fig. 5 Curves of (a) sensitivity-temperature sensor and (b) sensitivity-volume fraction of sensor to four gases

图6(a)是元件在200 °C时的低浓度臭氧的气敏响应-恢复曲线,二氧化锡元件在200 °C对臭氧表现出快速响应和恢复, t_{res} 为16 s, t_{rec} 为40 s. 从图6(a)中可以看出在臭氧体积分数为 3×10^{-6} 时元件的灵敏度为28,远远大于2 (气敏的最低检测浓度是指 S 为2的浓度). 因此可以合理地认为该元件对臭氧的最低检测浓度低于 3×10^{-6} ,但由于受仪器的限制,无法对更低浓度的臭氧进行检测. 二氧化锡元件对臭氧的低浓度检测、以及快速响应和恢复特性为其在医疗以及工业领域的应用提供了

可能性.

对二氧化锡元件的工作稳定性进行测试,二氧化锡元件的臭氧气敏性能长期工作稳定性如图6(b)所示. 元件在200 °C测试温度下对体积分数为 1×10^{-4} 臭氧的进行间断性测试,测试频率为2 d一次,总时长为20 d. 从图6(b)可以看出10次测试的灵敏度波动较小,灵敏度平均值为2 089,灵敏度误差范围小于5%.

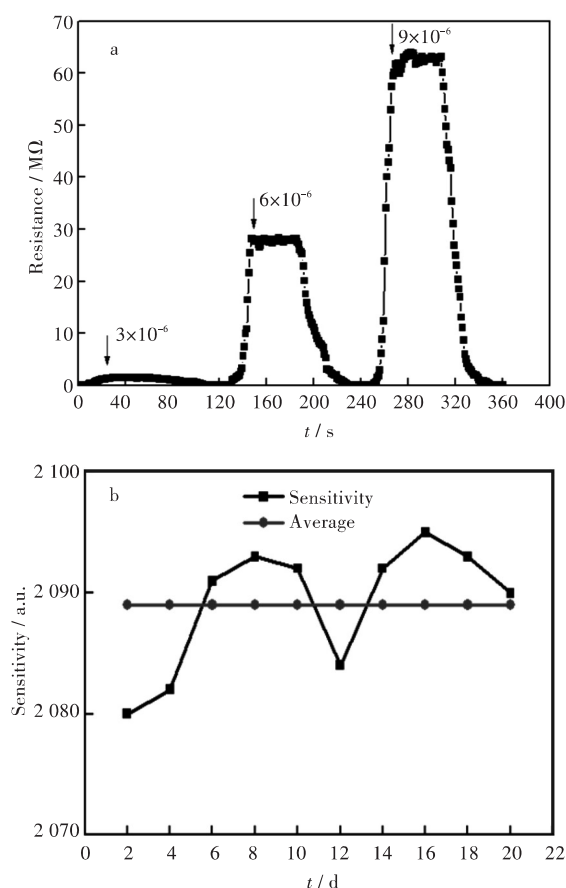


图6 (a) 元件对臭氧的响应-恢复曲线和 (b)长期稳定性曲线

Fig. 6 Curves of (a) response-recovery and (b) long-term stability of sensor to ozone

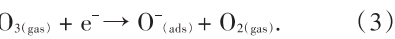
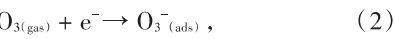
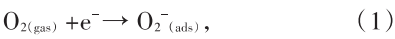
对近几年的臭氧气敏材料进行比较,并将信息列举在表1中,包括材料类型、工作温度、臭氧浓度、灵敏度、响应恢复时间以及气敏测试过程中激发源的类型^[14,26-29]. 从表1中可以看出激发源的存在对材料的臭氧气敏性能起到促进作用,在没有额外激发源的情况下,本研究获得了高灵敏度、快速响应和快速恢复的臭氧气敏材料.

表 1 几种臭氧气敏材料的性能
Tab. 1 Properties of several ozone gas-sensing materials

materials	temperature / °C	volume fraction	sensitivity/a.u.	t_{res}/s	t_{rec}/s	excitations source	reference
ZnO	140	1×10^{-7}	2	12	87	microwave	[26]
Au@TiO ₂	25	2.5×10^{-6}	3.27	5	24	none	[27]
Cu-Al-O	25	1×10^{-4}	2	2	12	none	[28]
Cu ₂ O	175	1×10^{-6}	1.2	60	60	none	[29]
ZnO	25	1.19×10^{-6}	1.8	40	600	UV-LED	[14]
SnO ₂	200	3×10^{-6}	28	16	40	none	this work

3.3 气敏机理

二氧化锡的气敏机理,主要是由于材料表面与空气中的 O₂ 接触发生电子转移,在 SnO₂ 晶粒表面形成由氧负离子(O²⁻, O₂⁻, O⁻)组成的电子耗尽层,使材料电导率下降,电阻增加^[14]. 臭氧作为一种氧化性极强的气体与材料接触会发生更强的氧化还原反应. 可能的气敏反应如式(1)~式(3)所示:



伴随着大量的电子从 SnO₂ 向 O₃ 转移,更多的氧负离子(O₂⁻)形成,从而形成更厚的电子耗尽层,导致二氧化锡的电阻大大增加. 因此,根据二氧化锡对氧化性气体灵敏度的定义,灵敏度将大大增加.

4 结 语

以四氯化锡为锡源、以葡萄糖水热分解的碳球为模板通过水热法制备出介孔二氧化锡纳米材料,以其制作的臭氧气敏元件表现出优异的气敏性能,在 200 °C 对体积分数为 1×10⁻⁴ 的臭氧的灵敏度为 S=2 089,气敏响应时间 16 s,恢复时间 40 s,并且具有长期工作稳定性. 介孔二氧化锡纳米材料优异的臭氧气敏性能为其在未来商业应用提供了可能.

参考文献:

[1] TOMOYA A, FUMIAKI M, TOMOAKI I, et al. The use of ozone generated by surface discharge for advanced agriculture[C]// 4th International congress on advanced applied informatics, July 12–16, 2015, Okayama Convention Center, Okayama, Japan. Washington, D C: IEEE computer society conference publishing services , 2015: 678–681.

[2] GERRITY D, PISARENKO A N, MARTI E J, et al. Nitrosamines in pilot-scale and full-scale wastewater

treatment plants with ozonation [J]. Water research, 2014, 72: 251–261.

[3] GONCALVES A A. Ozone as a safe and environmentally friendly tool for the seafood industry [J]. Journal of aquatic food product technology, 2015, 25 (5) : 210–229.

[4] MALLEY C S, HEAL M R, MILLS G, et al. Trends and drivers of ozone human health and vegetation impact metrics from UK EMEP supersite measurements (1990–2013) [J]. Atmospheric chemistry and physics, 2015, 15(2): 1869–1914.

[5] SILVA R A. Climate change, air quality and human health: quantifying the global mortality impacts of present and future ozone and PM2.5 ambient air pollution [D]. Chapel Hill, NC: The University of North Carolina at Chapel Hill, 2015.

[6] ROBERT S, RÉKA K, LUCIAN C. Multi-model assessment of tropospheric ozone pollution indices of risk to human health and crops, and ozone deposition in Ciuc Depression-Romania [J]. Revista de chimie (bucharest-original edition), 2016, 67(3): 408–413.

[7] THWE A A, VERCAMBRE G, GAUTIER H, et al. Response of photosynthesis and chlorophyll fluorescence to acute ozone stress in tomato (Solanum lycopersicum Mill.) [J]. Photosynthetica, 2014, 52 (1): 105–116.

[8] GHUDE S D, CHINMAY J, CHATE D M, et al. Reductions in India’s crop yield due to ozone [J]. Geophysical research letters, 2014, 41 (15) : 5685–5691.

[9] KLAUSI D, KLAWINSKI D, AMREHN S, et al. Light-activated resistive ozone sensing at room temperature utilizing nanoporous In₂O₃ particles: influence of particle size [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2015, 217: 181–185.

[10] KIRIAKIDIS G, MOSCHOVIS K, KORTIDIS I, et al. Highly sensitive InO_x ozone sensing films on flexible substrates [J]. Journal of sensors, 2009, 2009: 727893–1–727893–5.

- [11] EPIFANI M, COMINI E, ARBIOL J, et al. Chemical synthesis of In_2O_3 , nanocrystals and their application in highly performing ozone-sensing devices[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2008, 130(1): 483–487.
- [12] AGUIR K, SODI F C, COLINDRES S C, et al. Ozone sensing based on palladium decorated carbon nanotubes [J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 6806–6818.
- [13] GUDER F, YANG Y, MENZEL A, et al. Superior functionality by design: selective ozone sensing realized by rationally constructed high-index ZnO surfaces [J]. *Small*, 2012, 8(21): 3307–3314.
- [14] CATTO A C, SILVA L F D, RIBEIRO C, et al. An easy method of preparing ozone gas sensor based on ZnO nanorods [J]. *Rsc advances*, 2015, 5(25): 19528–19533.
- [15] PARK S, AN S, KO H, et al. Synthesis of nanograined ZnO nanomires and their enhanced gas sensing properties [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, 4(7): 3650–3656.
- [16] KADIR R A, LI Z, SADEK A Z, et al. Electrospun granular hollow SnO_2 nanofibers hydrogen gas sensors operating at low temperatures [J]. *Journal of physical chemistry C*, 2014, 118(6): 3129–3139.
- [17] ZHONG C, LIN Z D, GUO F, et al. Synthesis, characterization, and gas-sensing properties of mesoporous nanocrystalline $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2015, 15(6): 4296–4303.
- [18] REN J, XU G, XU S M, et al. A novel solvothermal synthesis of high-surface-area SnO_2 nanocrystals [J]. *Sensor letters*, 2008, 6(6): 1033–1036.
- [19] CHO Y H, LIANG X, KANG Y C, et al. Ultrasensitive detection of trimethylamine using Rh-doped SnO_2 , hollow spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2015, 207: 330–337.
- [20] MILLS S, LIM M, LEE B, et al. Atomic layer deposition of SnO_2 for selective room temperature low ppb level O_3 sensing [J]. *ECS journal of solid state science and technology*, 2015, 4(10): 3059–3061.
- [21] LIU J, LUO T, MOULI T S, et al. A novel coral-like porous SnO_2 hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application [J]. *Chemical communications*, 2010, 46(3): 472–474.
- [22] LEE C Y, KIM S J, HWANG I S, et al. Glucose-mediated hydrothermal synthesis and gas sensing characteristics of WO_3 hollow microspheres [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2009, 142(1): 236–242.
- [23] WANG H, QU Y, CHEN H, et al. Highly selective n-butanol gas sensor based on mesoporous SnO_2 , prepared with hydrothermal treatment [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2014, 201: 153–159.
- [24] DONG Q, SU H, XU J, et al. Influence of hierarchical nanostructures on the gas sensing properties of SnO_2 , biomorphic films [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2007, 123(1): 420–428.
- [25] SHINDE V R, GUJAR T P, LOKHANDE C D. Enhanced response of porous ZnO nanobeads towards LPG: effect of Pd sensitization [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2007, 123(2): 701–706.
- [26] ROCHA L S R, FOSCHINI C R, SILVA C, et al. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route [J]. *Ceramics international*, 2016, 42(3): 4539–4545.
- [27] ZHU Z, CHANG J L, WU R J. Fast ozone detection by using a core-shell Au@TiO_2 sensor at room temperature [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2015, 214: 56–62.
- [28] LYU M, CAO J J, WANG Y, et al. Cu-Al-O nanofibers fabricated by electrospinning and their ozone sensing properties at room temperature [J]. *Journal of Wuhan university of technology (materials science edition)*, 2015, 30(3): 463–466.
- [29] OUALI H, LAMBERT-MAURIAT C, RAYMOND L, et al. Mechanism of O_3 sensing on Cu_2O (111) surface: first principle calculations [J]. *Applied surface science*, 2015, 351: 840–845.

本文编辑:苗 变