

文章编号: 1674-2869(2019)04-0311-05

SnO₂-WO₃复合金属氧化物对丙酮的气敏性能

何珂^{1,2}, 刘善堂^{1, 2*}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205;
2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘要: 用SnO₂对WO₃纳米片表面进行修饰, 制备了SnO₂-WO₃复合材料, 并通过扫描电子显微镜和X射线单晶衍射对所制备的材料形貌和晶体结构进行表征。实验结果表明: 制备的WO₃具有纳米片状结构, 厚度约为20~30 nm。随着SnO₂含量的增加, 复合材料逐渐形成表面附着片的球状结构, 球的直径约为2.5 μm。此外, 气敏性能测试研究表明: 由复合量为0.2 mmol SnO₂的SnO₂-WO₃复合材料制成的传感器对丙酮具有最佳的气敏性能, 其最佳工作温度为300 ℃, 此时的响应值为纯WO₃纳米片的2倍左右, 并且对体积分数为2×10⁻⁸的丙酮气体有响应。因此, 该SnO₂-WO₃复合材料可以作为一种优良的丙酮气敏材料。

关键词: 纳米片; 气敏传感器; 丙酮; 选择性; SnO₂-WO₃

中图分类号: TQ132.4; R318.08 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.002

Acetone Sensing Properties of SnO₂-WO₃ Metal Oxide Composites

HE Ke^{1,2}, LIU Shantang^{1, 2*}

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: SnO₂-WO₃ composite materials were prepared by surface modification of WO₃ nanosheets with SnO₂. Their morphology and crystal structure were characterized by scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. The experimental results indicate that WO₃ has nano-flake structure with a thickness of 20–30 nm. With the addition of SnO₂, the composite material gradually changed into a spherical structure attached by some sheets with the diameter of about 2.5 μm. The tests demonstrate that the obtained SnO₂-WO₃ composite material with 0.2 mmol SnO₂ has excellent gas sensitivity to acetone, the response value is about twice that of the pure WO₃ nanosheets at the optimum working temperature of 300 ℃, and it responds to acetone gas with a volume fraction of 2×10⁻⁸. Therefore, the synthesized SnO₂-WO₃ composites can be used as an excellent gas-sensing material for acetone.

Keywords: nanosheet; gas sensor; acetone; selectivity; SnO₂-WO₃

金属氧化物半导体由于其独特的物理和化学特性, 在检测各种气体方面有着巨大的潜力, 并在气敏材料领域得到了广泛的应用^[1-6]。单一的氧化物纳米材料的气敏性能的提高程度是有限的^[7]。而二元金属氧化物纳米复合材料研发有效地解决了这一难题, 主要是通过将它们各自的催化活性、

气体吸附能力和促进电子在异质界面上的转移等优点结合起来能有效提高材料的气敏性能^[8-9]。

WO₃和SnO₂作为2种重要的n型氧化物半导体, 在气体传感器^[10-11]、光催化剂^[12-13]、锂离子电池^[14-15]等方面有着广泛的应用。这2种氧化物的复合后的协同效应能大大加强气体传感器的气敏

收稿日期: 2019-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(21471120)

作者简介: 何珂, 硕士研究生。E-mail: 630321467@qq.com

*通讯作者: 刘善堂, 博士, 教授。E-mail: stliu@wit.edu.cn

引文格式: 何珂, 刘善堂. SnO₂-WO₃复合金属氧化物对丙酮的气敏性能[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(4): 311–315, 321.

特性。例如, Li等^[16]合成一种基于 $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ 空心纳米球的传感器, 与原始 WO_3 纳米粒子和 SnO_2 纳米粒子相比, 具有优异的传感性能。Yin等^[17]采用两步水热法合成了 $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ 纳米复合材料, 覆盖在表面的 SnO_2 纳米粒子增强了对丙酮的响应和选择性, 以此证明特定结构的 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 纳米复合材料有望提高其气敏性能。然而, 如何构筑具有特定结构的 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 复合材料鲜有报道, 因此研究特定结构的 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 复合材料具有重大意义。

本文采用水热法制备了 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 纳米结构, 该纳米结构由纳米片附着在球状表面组成。这种 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 异质结构对丙酮具有良好的气敏性能, 具有较高的气敏响应、选择性、较低的检测限和良好的稳定性。 WO_3 和 SnO_2 的协同效应以及异质结构垒的变化解释了传感性能提高的原因。

1 实验部分

1.1 试剂

所有的实验试剂均购于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 材料的制备 取2 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于60 mL去离子水中, 搅拌至均匀后加入3 mmol一水合柠檬酸, 待其形成透明溶液后加入10 mmol葡萄糖, 搅拌10 min后逐滴加入3 mL盐酸(12 mol/L), 搅拌30 min后移入100 mL水热釜中, 在120 ℃下水热反应24 h后离心洗涤, 在60 ℃真空干燥24 h后得到样品A。取0.2 g样品A加入30 mL去离子水中超声30 min后得到溶液A, 取不同量(0.0, 0.1, 0.2, 0.3 mmol)的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL去离子水中, 搅拌后得到溶液B, 将溶液A和B混合均匀后, 逐滴加入30 μL 盐酸(12 mol/L), 搅拌1 h后移入50 mL水热釜中在200 ℃水热反应1 h后离心洗涤, 在60 ℃真空干燥24 h后, 放入管式炉中, N_2 保护400 ℃煅烧1 h得到最终产品, 分别记为纯 WO_3 , 0.1 mmol $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$, 0.2 mmol $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$, 0.3 mmol $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 。

1.2.2 材料表征 采用德国BRUKER公司D8Advance X射线粉末衍射仪对制备的样品进行晶体分析, 测定条件如下: 采用Cu靶 $K\alpha$ 射线, 该射线的波长 λ 为0.154 05 nm, 在 2θ 的扫描范围为10~90°, 扫描速度为5 (°)/min。采用日本JSM-5510LV扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对样品形貌进行测试。

1.2.3 传感器的制备和气敏测试 取一定量所制备的材料, 与乙二醇、丙三醇和去离子水按质量比2:2:1混合并研磨均匀制成敏感材料的浆料。取少量浆料均匀的涂在金叉指电极片上, 形成均匀平铺的薄膜。再将所得电极片放在加热台上经120 ℃干燥2 h后, 放入管式炉中, N_2 保护400 ℃煅烧2 h, 待其冷却至室温得到气敏芯片, 将其放在气敏测试台上通电升温至200 ℃老化24 h。采用CGS-1TP智能测试系统对材料进行气敏测试, 传感器的响应定义为 $S=R_a/R_g$ (还原性气体), 其中 R_a 和 R_g 分别表示传感器在空气中的电阻和目标气体的电阻。响应时间和恢复时间定义为在吸附和解吸情况下达到原来阻值变化的90%所需的时间。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 材料的组成 图1是不同 SnO_2 复合量 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 的X射线衍射(diffraction of X-rays, XRD)图, 其中 SnO_2 的复合量分别为0.0, 0.1, 0.2和0.3 mmol。纯 WO_3 的单斜晶型归属于JCPDS#43-1035。复合 SnO_2 后, 衍射峰的强弱发生改变, 当 SnO_2 复合量为0.1 mmol的时候未出现 SnO_2 的特征峰, 随着 SnO_2 复合量的继续增加出现了 SnO 和 SnO_2 的衍射峰, 表明 SnO_2 复合在 WO_3 纳米片表面。其中 SnO 是四角晶型结构, 归属于JCPDS#06-0395, SnO_2 是正交晶型结构, 对应于JCPDS#29-1484。随着 SnO_2 复合量的增加, 材料的结晶度均得到增强。

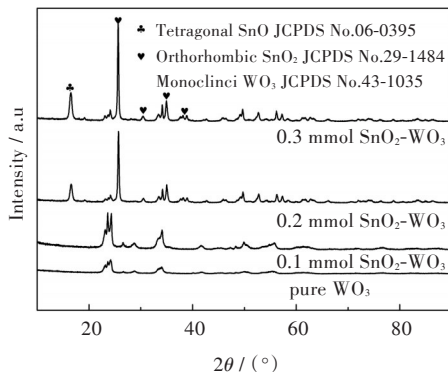


图1 不同 SnO_2 复合量的样品的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of samples with different contents of SnO_2

2.1.2 材料的形貌表征 图2是不同 SnO_2 复合量的 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 的SEM图。从图2(a)可以看出纯 WO_3 具有均一的片状结构, 其厚度为20~30 nm。图2(b)可以看出复合0.1 mmol的 SnO_2 后仍表现为片状结构, 厚度变厚且结构不均一。随着 SnO_2 复

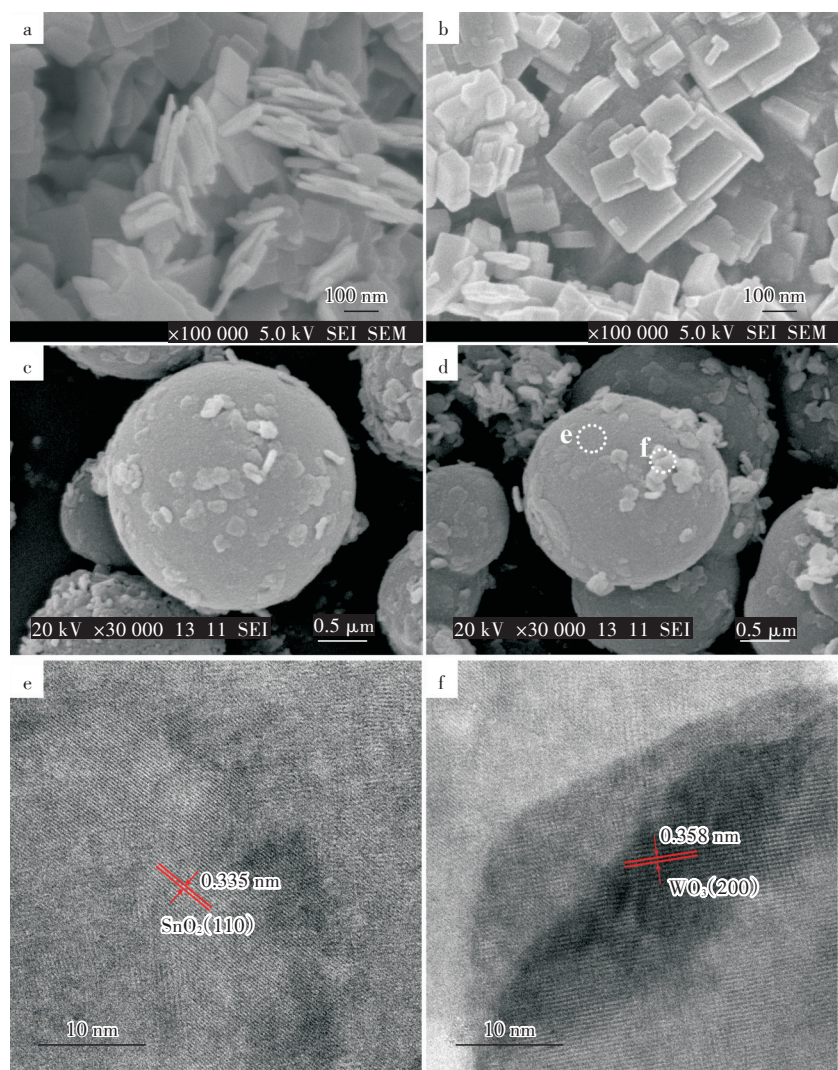


图2 SEM图:(a)纯WO₃, (b)0.1 mmol SnO₂-WO₃, (c)0.2 mmol SnO₂-WO₃, (d)0.3 mmol SnO₂-WO₃;
高分辨透射电镜图:(e)SnO₂, (f)WO₃

Fig. 2 SEM images: (a) pure WO₃, (b) 0.1 mmol SnO₂-WO₃, (c) 0.2 mmol SnO₂-WO₃,
(d) 0.3 mmol SnO₂-WO₃; HR-TEM images: (e) SnO₂, (f) WO₃

含量的增加,SnO₂-WO₃整体形貌由片状结构变成表面附着片的球状结构,整体形貌尺寸约为2.5 μm,其中球状结构为SnO₂,片状结构为WO₃,如图2(c)和图2(d)所示。这与图1的XRD中的结果一致,增加SnO₂复合量后XRD衍射峰中WO₃的峰变弱,出现较强的SnO和SnO₂的衍射峰。此外,从图2(e)和图2(f)的高倍透射电镜图(high resolution map transmission electron microscopy, HRTEM)中观察到了0.335 nm和0.358 nm的晶格间距,分别对应于四方晶型SnO₂的(110)面和单斜晶型WO₃的(200)面。再次证明了该复合物是由球状结构的SnO₂和片状结构的WO₃组成的。

2.2 材料的气敏性能研究

作为一种化学电阻式传感器,其气敏性能与工作温度有着密切的相关性。本文对所制备的传感器在不同温度下对体积分数为1×10⁻⁵丙酮蒸汽

的响应进行了气敏测试。从图3(a)中可以看出,最佳工作温度为300 ℃,且所有复合SnO₂后的SnO₂-WO₃传感器的灵敏度明显比纯WO₃传感器的响应高。0.2 mmol SnO₂-WO₃的传感器在300 ℃时灵敏度最高,响应值为53.777,约为纯WO₃传感器的响应值(29.472)的2倍。

作为一个性能优良的丙酮传感器,其应该具有在空气中识别丙酮蒸气的能力。因此,对所制备的传感器进行了选择性的测试,其对不同气体的选择性如图3(b)所示。从图中可以看出,不同SnO₂复合量的SnO₂-WO₃传感器在300 ℃下对体积分数为1×10⁻⁵的丙酮、乙醇、甲醛、甲醇、甲苯、氨水和正己烷的灵敏度有较为明显的区别,对丙酮的灵敏度明显高于其他6种气体,这就说明制备的SnO₂-WO₃传感器对丙酮具有良好的选择性,其中0.2 mmol SnO₂-WO₃传感器对丙酮表现出最佳的选

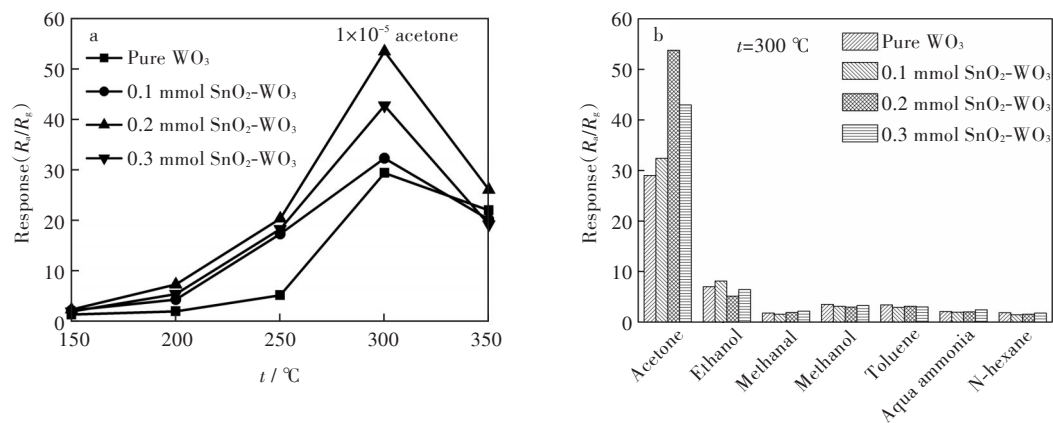


图 3 (a)不同 SnO_2 复合量的传感器在不同操作温度下对体积分数为 1×10^{-5} 丙酮的响应曲线, (b)不同 SnO_2 复合量的传感器对体积分数为 1×10^{-5} 不同气体的响应值

Fig. 3 (a) Response curves of sensors with different SnO_2 composites to volume fraction 1×10^{-5} of acetone at different operating temperatures, (b) responses of sensors with different SnO_2 composites to volume fraction 1×10^{-5} of various gases

择性。

检测限是重要的一种传感性能,为了检测这些传感器对丙酮蒸汽的实时检测能力,即不同浓度丙酮蒸汽的动态响应特性曲线,如图4所示。结果表明,复合 SnO_2 后的 SnO_2-WO_3 传感器对丙酮的检测限并没有变化,其体积分数都为 2×10^{-8} ,但在最低检测限时的灵敏度相对于纯 WO_3 传感器有明显增加。此外,0.2 mmol SnO_2-WO_3 传感器对丙酮

具有最高的灵敏度,这是由于复合 SnO_2 后,表面吸附氧和空缺氧增多,为气体提供了更多的活性位点,使传感器在低检测限下对丙酮具有较高灵敏度。

在 300 °C 下,不同 SnO_2 复合量的 SnO_2-WO_3 气体传感器对丙酮的浓度曲线如图 5 (a) 所示。如图 5 (a) 所示,随着丙酮浓度的增加,响应值大致呈线性增加。这可能是 SnO_2-WO_3 复合物形成 n-n 型异质结,电子从费米能级高的一侧向费米能级

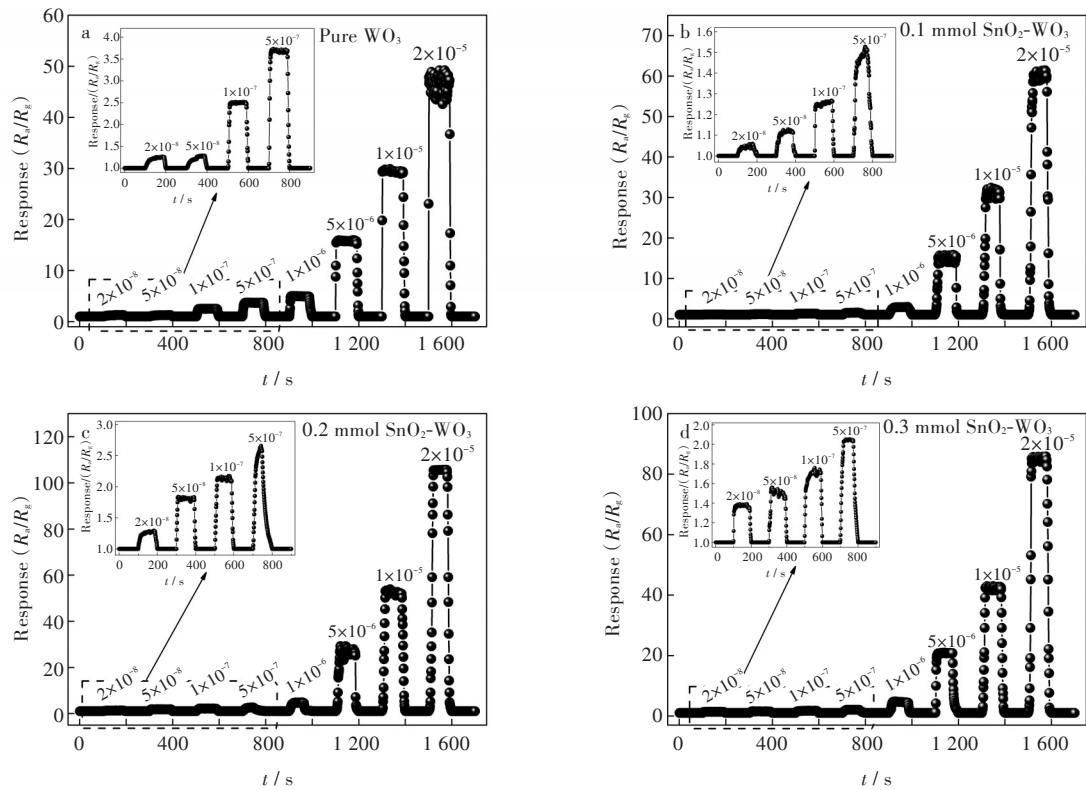


图 4 不同 SnO_2 复合量的传感器对丙酮的响应恢复性能曲线($t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$):

(a)纯 WO_3 , (b)0.1 mmol SnO_2-WO_3 , (c)0.2 mmol SnO_2-WO_3 , (d)0.3 mmol SnO_2-WO_3

Fig. 4 Response recovery performance curves of sensors with different SnO_2 composites to acetone:

(a) pure WO_3 , (b) 0.1 mmol SnO_2-WO_3 , (c) 0.2 mmol SnO_2-WO_3 , (d) 0.3 mmol SnO_2-WO_3 ($t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

低的一侧转移,同时在一侧形成电子积累层而另一侧则形成电子耗尽层,此耗尽层会被半导体表面的吸附氧进一步耗尽,导致导电通道变窄,从而提高响应^[18]。

稳定性和重现性也是讨论气体传感器的气敏性能的重要参数。对不同SnO₂复合量的SnO₂-WO₃传感器进行了为期15 d的稳定性测试,如图5(b)所示。结果表明,所制备的传感器在检测丙酮蒸气时具有良好的稳定性。

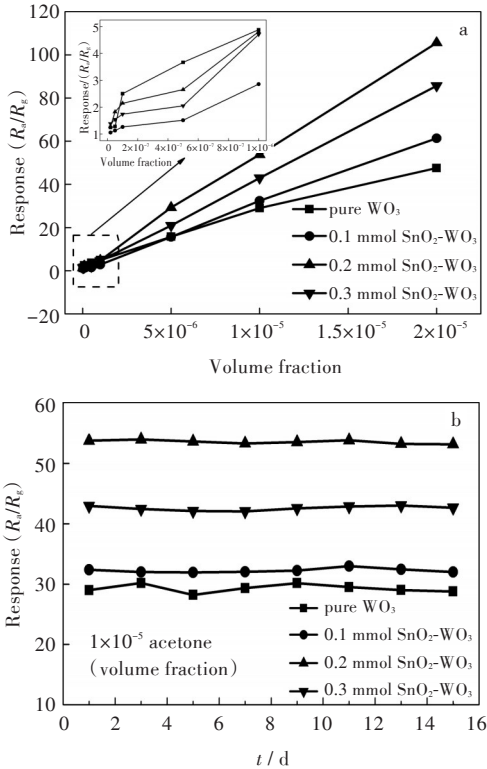


图5 (a)不同SnO₂复合量的传感器对不同浓度丙酮气体的灵敏度,(b)不同SnO₂复合量的传感器对体积分数为1×10⁻⁴丙酮的稳定性测试曲线(*t*=300℃)

Fig. 5 (a) Sensitivity of sensors with different SnO₂ composites to acetone with different volume fraction, (b) stability curves of sensors with different SnO₂ composites to volume fraction 1×10⁻⁴ of acetone(*t*=300℃)

3 结 语

本章通过水热法成功制备了不同SnO₂复合量的SnO₂-WO₃复合材料。XRD和SEM表征结果显示,通过复合SnO₂之后改变了复合物的形貌,形成了球状及其表面负载纳米片的结构。球的直径约为2.5 μm,纳米片的厚度为50 nm左右。气敏性能检测结果表明,复合SnO₂后SnO₂-WO₃复合材料的选择性和灵敏度更高,且在最低检测限即体积分数为2×10⁻⁸时灵敏度更高,最佳SnO₂复合量为0.2 mmol。这可能是SnO₂-WO₃复合物形成n-n型

异质结,电子从费米能级高的一侧向费米能级低的一侧转移,同时在一侧形成电子积累层而另一侧则形成电子耗尽层,此耗尽层会被半导体表面的吸附氧进一步耗尽,导致导电通道变窄,从而提高了材料的灵敏度。

参考文献

[1] NAYAK A K, GHOSH R, SANTRA S, et al. Hierarchical nanostructured WO₃-SnO₂ for selective sensing of volatile organic compounds [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (29): 12460-12473.

[2] ZHU L, ZENG W, YE H, et al. Volatile organic compound sensing based on coral rock-like ZnO [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 100: 259-264.

[3] ZHU L, LI Y Q, ZENG W. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 281-287.

[4] LONG H W, ZENG W, WANG H, et al. Self-Assembled biomolecular 1D nanostructures for aqueous sodium-Ion battery[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700634.

[5] ZHANG Y J, ZENG W, LI Y Q. The hydrothermal synthesis of 3D hierarchical porous MoS₂ microspheres assembled by nanosheets with excellent gas sensing properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749: 355-362.

[6] ZHANG Y X, ZENG W, YE H, et al. Enhanced carbon monoxide sensing properties of TiO₂ with exposed (0 0 1) facet: a combined first-principle and experimental study [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 507-516.

[7] XU K, LI N, ZENG D W, et al. Interface bonds determined gas-sensing of SnO₂-SnS₂ hybrids to ammonia at room temperature [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11359-11368.

[8] ZHU L, ZENG W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 267: 242-261.

[9] LI H, XIE W Y, LIU B, et al. Ultra-fast and highly-sensitive gas sensing arising from thin SnO₂ inner wall supported hierarchical bilayer oxide hollow spheres[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 349-357.

[10] HAN L F, CHEN J L, ZHANG Y H, et al. Facile synthesis of hierarchical carpet-like WO₃ microflowers for high NO₂ gas sensing performance [J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 8-11.