

SnO₂纳米片的合成与乙醇气敏性能研究

赵行柏*, 胡王可汗, 吴婷婷, 康鼎基, 张清倩, 龚霄芸, 冯学英, 胡芮冰, 殷艳艳#

南开大学滨海学院环境科学与工程系, 天津

收稿日期: 2023年5月6日; 录用日期: 2023年8月24日; 发布日期: 2023年9月1日

摘要

在本工作中, 我们利用水热法合成了SnO₂纳米片并研究了其乙醇气敏性能。材料表征显示所合成的样品是四方相SnO₂, 结晶性良好, 表面形貌是纳米片状, 厚度仅有约10 nm。在240°C的最佳工作温度下, SnO₂纳米片对200 ppm乙醇的灵敏度达到36.5, 而响应时间和恢复时间分别短至6 s和5 s。优异的气敏性能预示了SnO₂纳米片在乙醇蒸汽检测方面巨大的应用潜力。

关键词

SnO₂, 纳米片, 乙醇, 气敏

Synthesis and Ethanol Sensing Performance of SnO₂ Nanoplates

Xingbai Zhao*, Wangkehan Hu, Tingting Wu, Dingji Kang, Qingqian Zhang, Xiaoyun Gong, Xueying Feng, Ruibing Hu, Yanyan Yin#

Department of Environmental Science and Engineering, Nankai University Binhai College, Tianjin

Received: May 6th, 2023; accepted: Aug. 24th, 2023; published: Sep. 1st, 2023

Abstract

In this work, we synthesized SnO₂ nanoplates using a hydrothermal method and then studied their ethanol sensing performance. The material characterization shows that as-synthesized sample is tetragonal SnO₂ with good crystallinity, and a surface morphology of nanoplates with a thickness of only about 20 nm. At the optimal operating temperature of 240°C, the sensitivity of SnO₂ nanoplates to 200 ppm ethanol reached 36.5, while the response time and recovery time were as short

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 赵行柏, 胡王可汗, 吴婷婷, 康鼎基, 张清倩, 龚霄芸, 冯学英, 胡芮冰, 殷艳艳. SnO₂ 纳米片的合成与乙醇气敏性能研究[J]. 自然科学, 2023, 11(5): 804-808. DOI: 10.12677/ojns.2023.115096

as 6 s and 5 s, respectively. The excellent gas sensing performance indicates the enormous application potential of SnO₂ nanoplates in ethanol vapor detection.

Keywords

SnO₂, Nanoplates, Ethanol, Gas Sensing

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,人们在生产生活中接触的气体越来越多,同时对环境中的空气质量愈加重视,作为安全生产、环境保护和智慧家居的前提之一,研发新型气湿敏材料成为当前的研究热点。在众多敏感对象当中,乙醇是工业上最常见的有机溶剂、生活中最常见的饮品,又因为乙醇蒸汽易燃易爆,因此,开发高性能乙醇传感器在化工、交通、食品和疾病监测等方面具有重要的现实意义。目前,基于半导体金属氧化物的气体传感器在检测乙醇方面已经取得了很大进展[1][2],然而,较高的工作温度、较低的灵敏度和较长的响应-恢复时间依然难以满足实际需要。

目前,对气湿敏材料的研究主要集中在半导体金属氧化物和导电聚合物。其中,导电聚合物具有能耗低、室温工作、易于加工等优点,然而该类材料却因为自身灵敏度较低,选择性不高,稳定性较差等问题成为其研发的一大障碍;而相比较导电聚合物来说,半导体氧化物具有灵敏度高、原料易得、价格低廉等优点被广泛应用于制备化学电阻型传感器。在众多半导体氧化物材料当中,作为一种明星气敏材料,二氧化锡(SnO₂)纳米材料已被广泛应用于检测各种挥发性有机物(VOCs) [3]。根据晶粒尺寸模型,SnO₂的形貌和特征尺寸强烈地影响其气敏性能[4]。目前为止,文献已经报道了多种形貌的纳米SnO₂,包括纳米颗粒、纳米线、纳米片和纳米花等。其中,SnO₂纳米片通常具有较大的比表面积,丰富的表面悬键和较小的特征尺寸,是检测VOCs的优秀候选材料[5],然而,超薄SnO₂纳米片用于检测低浓度乙醇蒸汽的研究相对较少[6]。

在本文中,我们利用简便的水热法成功合成了SnO₂纳米片。在表征结构和形貌的基础上,我们研究了SnO₂纳米片的乙醇气敏性能。结果显示,SnO₂纳米片是一种性能优异的乙醇气敏材料,有望应用于低浓度乙醇蒸汽的检测。

2. 实验

2.1. 材料合成与表征

本文所使用的二水合氯化亚锡和氢氧化钠均为分析纯,无需进一步纯化。首先,在磁力搅拌下将4.49 mmol二水合氯化亚锡完全溶解到15 mL去离子水中得到均匀溶液。然后,向上述溶液中加入30 mL新配制的氢氧化钠溶液(0.4 mol/L)并磁力搅拌20 min。之后,将上述混合溶液转移到容积为50 mL带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,密封,在180℃下反应10 h。最后,将离心得到的沉淀物用去离子水洗涤3次,在60℃下真空干燥8 h,在马弗炉中350℃热处理1 h,得到棕色SnO₂粉末。

样品的结构通过粉末X射线衍射(XRD, D/Max2500pc)确定,操作条件为Cu K α 1辐射($\lambda = 0.15406$ nm),管压和管流分别为40 kV和100 mA,扫描速率为8°/min。样品的形貌用场发射扫描电子显微镜(FESEM,

FEI 公司, QUANTA FEG 250)进行表征, 工作电压为 5 kV。样品的内部结构通过透射电子显微镜(TEM, FEI 公司, Talos F200X)观察, 加速电压为 200 kV。

2.2. 传感器组装与测试

采用涂覆工艺制备了旁热烧结式传感器。将一定量 SnO_2 粉末加入去离子水研磨成浆料, 再均匀地涂在陶瓷管表面, 在 300°C 烧结 0.5 h。之后, 将穿过陶瓷管的加热丝与陶瓷管上的四根铂电极分别焊接到基座上, 组装成气体传感器。利用 WS-30A 气敏元件测试系统(郑州炜盛科技有限公司)测量传感器的气敏特性曲线, 并利用静态法配气。灵敏度定义为: $S = R_a/R_g$, 其中 R_a 和 R_g 分别代表传感器在空气和乙醇蒸汽中的电阻值。响应时间(t_{res})/恢复时间(t_{rec})定义为传感器接触/脱离乙醇时总电阻变化 90%所需的时间。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

利用 X 射线衍射确定了所得棕色粉末的物相, 见图 1 的 XRD 图。由图可见, 样品粉末的衍射峰与四方相金红石型 SnO_2 的标准卡片(PDF#41-1445)对应地很好, 说明利用水热法成功地合成了 SnO_2 , 并且纯度很高。另外, 样品的衍射峰明显展宽, 暗示 SnO_2 样品的晶粒尺寸较小, 处于纳米量级(1~100 nm)。

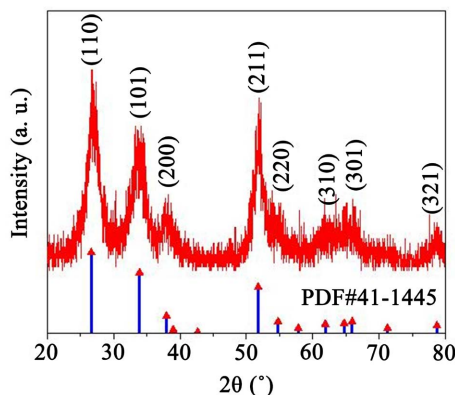


Figure 1. XRD pattern of SnO_2 powder

图 1. SnO_2 粉体的 XRD 花样

SnO_2 粉体的表面形貌由扫描电镜给出, 参见图 2(a)的 SEM 照片。从图中可以看到, SnO_2 粉体呈现片状外形, 且单分散性良好。 SnO_2 纳米片的平均边长大约 50 nm, 而厚度仅有~10 nm。 SnO_2 纳米尺度的外形与其明显宽化的 XRD 峰相吻合, 见图 1。图 2(b)的 TEM 图像进一步证实了所得 SnO_2 材料的超薄纳米片形貌, 且明晰的晶格条纹说明纳米片的结晶度较高, 单个纳米片是单晶体。这说明碱性条件和水热环境改变了四方相 SnO_2 不同晶面的生长速率, 抑制了晶体沿 c 轴方向的生长, 从而得到了薄片状外形[5]。

3.2. 气敏性能

首先测试了 SnO_2 纳米片在不同温度下对 200 ppm 乙醇的灵敏度, 见图 3(a)。由图可见, SnO_2 纳米片的灵敏度随工作温度的升高而上升, 在 240°C 时达到最大值; 进一步升高温度, SnO_2 纳米片的灵敏度则逐渐降低。因此, 240°C 被选定为最佳工作温度, 此时, SnO_2 纳米片的对 200 ppm 乙醇的灵敏度可以达到 36.5。图 3(b)展示了 SnO_2 纳米片在 240°C 下对 200 ppm 乙醇的动态响应曲线。当 SnO_2 纳米片接触乙醇蒸汽时, 灵敏度迅速升高达到稳定状态; 一旦 SnO_2 纳米片脱离乙醇蒸汽环境, 灵敏度则快速地降低到

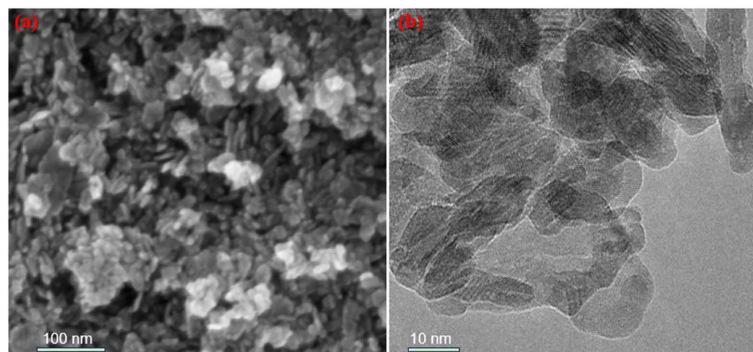


Figure 2. (a) FESEM and (b) TEM images of SnO₂ nanoplates

图 2. SnO₂ 块的(a)FESEM 和(b)TEM 照片

基线。SnO₂ 纳米片对 200 ppm 乙醇的响应时间和恢复时间分别短至 6 s 和 5 s。由此可见，SnO₂ 纳米片传感器表现了优异的乙醇气敏性能，包括较高的灵敏度和极短的响应-恢复时间。显然，超薄纳米片的形貌赋予 SnO₂ 较大的比表面积，显著增强了材料对氧气和乙醇分子的表面吸附，从而提升了传感性能。上述优异的气敏性能预示了 SnO₂ 纳米片在低浓度乙醇蒸汽检测方面较好的实用化前景。

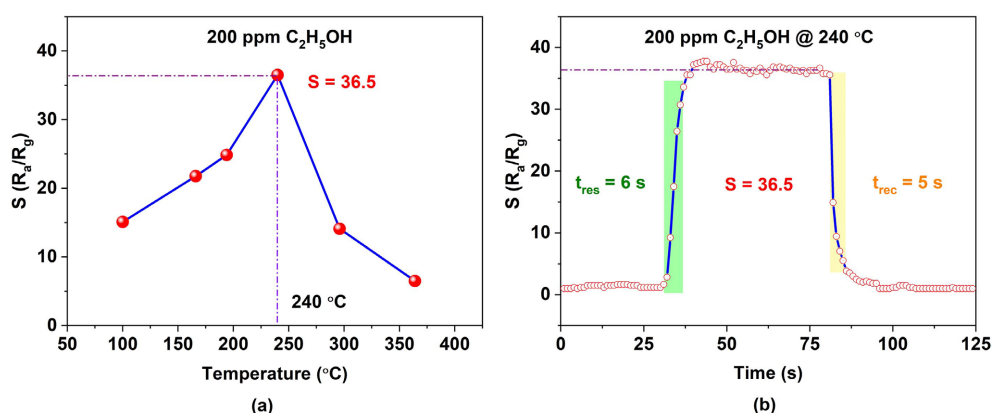


Figure 3. (a) Sensitivity of SnO₂ nanoplates to 200 ppm ethanol under different temperatures. (b) Dynamic response of SnO₂ nanoplates to 200 ppm ethanol

图 3. (a) SnO₂ 纳米片在不同温度下对 200 ppm 乙醇的灵敏度；(b) SnO₂ 纳米片在 240 °C 下对 200 ppm 乙醇的动态响应曲线

金属氧化物半导体的气敏行为来源于材料接触待测气体前后的电阻变化。在本工作中，所合成的超薄 SnO₂ 纳米片的比表面积较大，可以暴露更多活性位点，有利于提高氧气的吸附量，增加表面氧物种的数量，使材料表现高电阻态(R_a)，见公式 1。当 SnO₂ 纳米片接触乙醇蒸汽时，将有更多气体分子被氧化，释放更多电子，使材料表现低电阻态(R_a)，见公式 2。根据上述灵敏度定义，最终使 SnO₂ 纳米片表现优异的乙醇气敏性能。



4. 结论

在本文中，利用水热法合成了 SnO₂ 纳米片并研究了其乙醇气敏性能。超薄 SnO₂ 纳米片在最佳工作

温度 240℃ 下对乙醇表现了优异的气敏性能。本文报道了一种性能优异, 具有实用化检测低浓度乙醇蒸汽潜力的 SnO₂ 纳米材料。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目(项目号: 202213663047)。

参考文献

- [1] Huang, J., Meng, C., Wang, H., Ren, H., Lu, X. and Joo, S.W. (2022) Preparation of Cross-Linked Porous SnO₂ Nanosheets Using Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide as a Template and Their Gas Sensing Property. *Journal of Alloys and Compounds*, **910**, Article ID: 164763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164763>
- [2] Xing, Y., Zhang, L.X., Xu, H., Yin, Y.Y., Chong, M.X. and Bie, L.J. (2021) Defect-Rich Ultrathin Sn₂O₃ Nanosheets with Dominant Polar (100) Facets for Efficient Gas and humidity Sensor Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **349**, Article ID: 130816. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130816>
- [3] Xing, Y., Zhang, L.X., Li, C.T., Yin, Y.Y. and Bie, L.J. (2022) Pt Decoration and Oxygen Defects Synergistically Boosted Xylene Sensing Performance of Polycrystalline SnO₂ Nanosheet Assembled Microflowers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **354**, Article ID: 131220. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131220>
- [4] Masuda, Y. (2022) Recent Advances in SnO₂ Nanostructure Based Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **364**, Article ID: 131876. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131876>
- [5] Xu, R., Zhang, L.X., Li, M.W., Yin, Y.Y., Yin, J., Zhu, M.Y., Chen, J.J., Wang, Y. and Bie, L.J. (2019) Ultrathin SnO₂ Nanosheets with Dominant High-Energy {001} Facets for Low Temperature Formaldehyde Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **289**, 186-194. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.012>
- [6] Niu, G., Zhao, C., Gong, H., Yang, Z., Leng, X. and Wang, F. (2019) NiO Nanoparticle-Decorated SnO₂ Nanosheets for Ethanol Sensing with Enhanced Moisture Resistance. *Microsystems & Nanoengineering*, **5**, Article No. 21. <https://doi.org/10.1038/s41378-019-0060-7>