

Studies of Gas Sensing Performance of Jute Template Synthesized SnO₂ Nanoparticles

Yingjie Gao*, Xiaoxue Lian, Annuo Liu, Yuting Wang

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin
Email: *2489610289@qq.com

Received: May 1st, 2018; accepted: May 15th, 2018; published: May 22nd, 2018

Abstract

In the case of jute as the template, different morphologies of stannic oxide (SnO₂) nanomaterials were prepared by hydrothermal method and precipitation method in which stannic chloride pentahydrate and ethanol solution (ethanol:water = 1:1) were used as raw materials, which were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and gas-sensing test. The results showed that two gas sensors were responsive to ethanol, acetone, methanol, benzene, and ammonia. In the 50 ppm ethanol gas environment, the optimum temperature of the sample synthesized by hydrothermal method was 240°C, with a sensitivity of 23, and the sample synthesized by precipitation method was 330°C with 28. Both sensors showed good selectivity and sensitivity to ethanol, while the sensitivity of the remaining three gases was extremely low.

Keywords

SnO₂, Gas Sensor, Jute, Template Method, Hydrothermal Method

SnO₂的黄麻模板法合成及气敏性能研究

高颖洁*, 连晓雪, 刘谕诺, 王钰婷

中国民航大学理学院, 天津
Email: *2489610289@qq.com

收稿日期: 2018年5月1日; 录用日期: 2018年5月15日; 发布日期: 2018年5月22日

摘要

用五水四氯化锡和乙醇溶液(乙醇:水 = 1:1)为原料, 以黄麻为模板通过水热法和沉淀法制备出了不同形貌的二氧化锡(SnO₂)纳米材料, 利用扫描电镜(SEM)和X-射线衍射仪(XRD)对其形貌和成分进行表征和分

*通讯作者。

析,并将其制成气敏元件,进行气敏性能测试。结果表明,两种气敏元件对乙醇、丙酮、甲醇、苯和氨气等均有响应。在50 ppm乙醇气体环境下,水热法合成的样品最佳工作温度是240℃,其灵敏度值达到23;沉淀法合成的样品最佳工作温度是330℃,灵敏度能达到28。两种气敏元件均对乙醇表现出很好的选择性和灵敏度,而对剩余三种气体的灵敏度则极低。

关键词

SnO₂, 气体传感器, 黄麻, 模板法, 水热法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

SnO₂是目前使用最广泛的一种氧化物半导体气敏材料,在工业和环境保护等领域的可燃性气体检测和报警等方面占有主导地位。但普通 SnO₂样品对还原性气体的灵敏度不高,且选择性较差,难以满足实际需要,因此通过改变形貌来提高其气敏性能是最常用的实验方法。现今,人们采用不同的实验技术制备出了形貌各异的氧化锡纳米材料。如采用热蒸发法[1][2]、激光剥离法[3]、元素 Sn 的高温氧化法[4][5]、微波法[6]、等离子体法[7]、模板法等技术制备出了 SnO₂纳米球、棒、管、线、带等[8],其中模板法是近年来发展起来较热门的实验方法。模板法[9][10][11]可以通过复制模板的形貌和大小来提高气敏性能,在自然界中,有许多种神奇的生物模板,如棉纤维、蝴蝶的翅膀、油菜花花粉等[12][13][14]。独特的形态和微观结构使它们在化学传感和生物医学应用上成为了优异的模版[15][16][17][18]。

目前以生物模板来合成 SnO₂气敏材料的报道较多,但是利用黄麻做模板进行材料合成的报道并不多见,本文以黄麻为模板,分别采用水热法和沉淀法制备出多孔 SnO₂纳米材料,利用传统的烧结型气敏元件进行测试,并比较了两种元件对不同气体的敏感特性。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

实验中使用的试剂均购于阿拉丁试剂,无水乙醇、五水四氯化锡为分析纯,黄麻、去离子水等自制。实验中使用的仪器如下:

DHG-9070A 鼓风干燥箱(中仪国科技有限公司);DX-2000X 射线衍射仪(丹东园仪器有限公司);CGS-8 智能气敏分析系统(北京艾立特科技有限公司);AS-20 传感器老化台(北京艾立特科技有限公司);SU8010 扫描电子显微镜(日本电子)。

采用 X 射线衍射仪对所得样品进行物相分析,采用扫描电子显微镜对所得样品微观形貌进行观察,通过气敏分析系统对样品进行气敏性能的测定。

2.2. 样品的制备

取若干黄麻切段,置于 50℃~70℃烘箱中烘干 12 h;取干燥后的黄麻切片 4 g,置于 200 mL 的 NaOH (1 mol/L)水溶液中浸泡 3 小时;再用去离子水反复洗涤多次后,置于 80℃烘箱中干燥 12 h;将 9.2 g SnCl₄·5H₂O 放入 120 mL 的乙醇水溶液(1:1)中,室温搅拌至溶液澄清;然后加入干燥后的黄麻段,均分成

两份分别放入 100 mL 反应釜和 100 mL 的烧杯中，将反应釜置于 180℃ 烘箱中保温 12 h，同时将烧杯中样品在室温下搅拌 2 h，过滤分离；再将两个样品离心清洗，用去离子水和无水乙醇各洗三次。置于 40℃ 烘箱干燥两天，将得到的固体放入 550℃ 马弗炉中灼烧 3 h，将样品装入样品袋并贴上标签进行编号，分别标记为 S1、S2。

2.3. 样品气敏性能的测试

取少量上述纳米粉体置于玛瑙研钵中，加入一定量蒸馏水，研磨成浆，然后用毛笔蘸取少量浆料均匀涂抹在两端有金电极的 Al_2O_3 陶瓷管表面，常温下晾干 24 h 后在氧化铝陶瓷管内腔中安置电阻加热丝，并将其焊接在管座上，制成旁热式气敏元件[16] [19]，如图 1 所示。最后放置于传感器老化台上先在 80℃ 下老化 24 h，然后调节温度至 160℃ 老化 2 h，并在气敏分析系统上进行气敏性能测试。气敏元件在气敏测试仪上，采用静态配气法进行测试，灵敏度 S 定义为， $S = R_a/R_g$ ， R_a 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和在待测气体中的电阻值。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征

图 2 是所得产物的 XRD 图谱，其衍射峰位与国际标准卡片 JCPDS NO.41-1445 相吻合，表明所制备的样品为 SnO_2 ，上述衍射峰分别与标准四方晶系金红石结构 SnO_2 的(110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(002)、(310)、(112)、(301)、(202)和(321)晶面对应。在 XRD 图谱中未发现其它的衍射峰，这说明所制备的样品为纯相的 SnO_2 。无杂质峰的出现，且衍射峰尖锐，强度较高，表明所得样品结晶性良好。

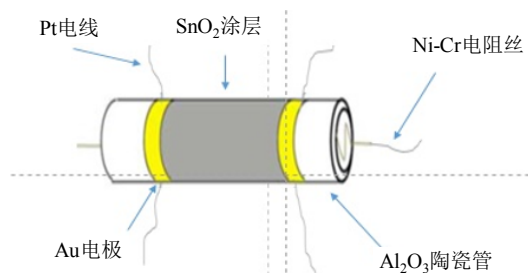


Figure 1. Side thermal gas sensor

图 1. 旁热式气敏元件

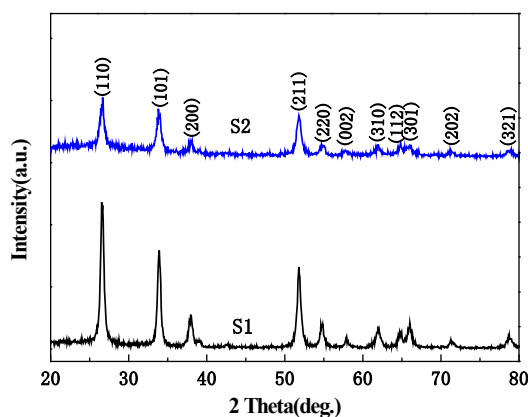


Figure 2. XRD patterns of the sample S1, S2

图 2. 样品 S1、S2 的 XRD 谱图

图 3 是样品 S1、S2 的扫描电镜图像,从测试结果上看,样品 S1 在水热合成中颗粒较小、排列松散,从而样品结构较为疏松,在烧结过程中结构发生坍塌,使具有黄麻结构的产物形貌发生改变。样品 S2 在沉淀合成中由于颗粒较大、排列紧凑,从而完整复制了黄麻模板的结构。 SnO_2 颗粒粒径大小分布不均匀,粒径大小在几十纳米到几百纳米范围内,相邻颗粒之间可以看出有明显的熔联和长大,出现清晰的多孔结构。黄麻模板对提高材料的气体敏感性能起着至关重要的作用,从图 3 中可以明显看出黄麻的结构,这种多孔结构能够使样品的比表面积增大,使待测气体快速地扩散到 SnO_2 样品内部的颗粒表面,改善样品气敏性和通透性。

3.2. 气敏性能测试

在温度为 21°C , 湿度为 49% 的空间环境下进行测试。

图 4 是在不同工作温度下,样品 S1 对 50 ppm 的乙醇、甲醇、丙酮、苯和氨气体的灵敏度曲线。从图中可以看出,随着温度的升高,元件对各种不同气体的灵敏度都呈先上升后下降的趋势,在工作温度为 240°C 时,灵敏度达到最大值,且元件对乙醇的灵敏度远远大于对其他气体的灵敏度,表现出很好的选择性。

图 5 是在不同工作温度下,样品 S2 对 50 ppm 的乙醇、甲醇、丙酮、苯和氨气体的灵敏度曲线。由图可以看出,元件在 300°C 时对乙醇气体的灵敏度达到最大值 28,但是元件对乙醇气体的灵敏度不如水热法稳定,数据变化不规律;且元件在 330°C 时对丙酮气体的灵敏度达到最大值,灵敏度值达到 29.4。

由图 6 看出在工作温度为 240°C 下,样品 S1、S2 均对乙醇表现出良好的选择性;在工作温度为 300°C 下,样品 S2 对乙醇表现出良好的选择性;在工作温度为 330°C 下,样品 S1、S2 在乙醇和丙酮中响应相近。

图 7 是在最佳温度下,水热法合成的样品对不同浓度乙醇气体的测试,结果如所示。可以看出在最佳温度下灵敏度随着气体浓度的增大而上升,元件响应增加较快,在一定范围内有较好的线性关系。

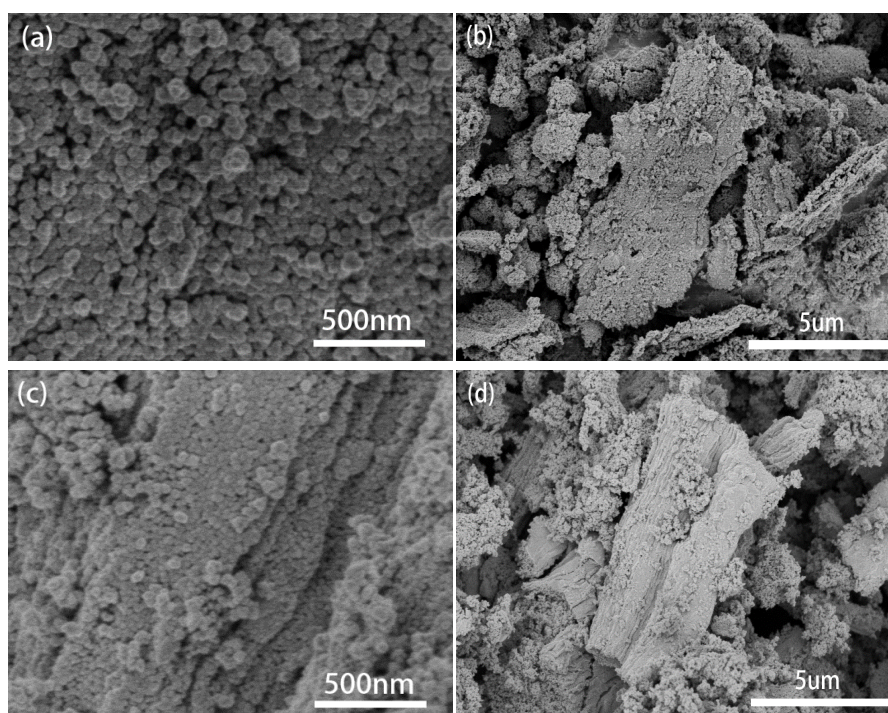


Figure 3. (a), (b) are SEM photographs for the sample S1; (c), (d) are the sample S2
图 3. (a)、(b)为样品 S1 的 SEM; (c)、(d)为样品 S2 的 SEM 图

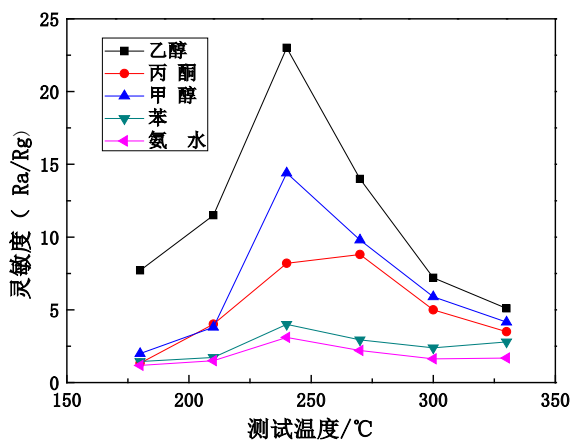


Figure 4. The relationship between sample S1 sensitivity and working temperature

图 4. 样品 S1 灵敏度与工作温度的关系

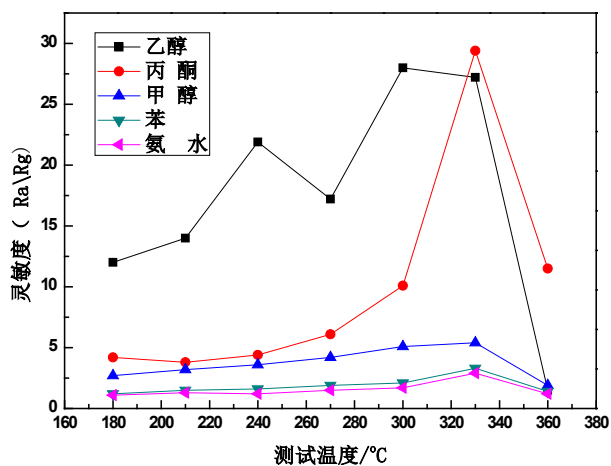


Figure 5. The relationship between sample S2 sensitivity and working temperature

图 5. 样品 S2 灵敏度与工作温度的关系

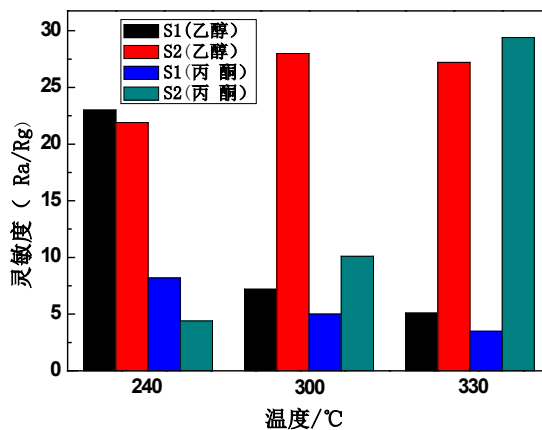


Figure 6. The sample S1, S2 were sensitive to ethanol and acetone at optimum temperature

图 6. 样品 S1、S2 在最佳温度下对乙醇和丙酮的灵敏度

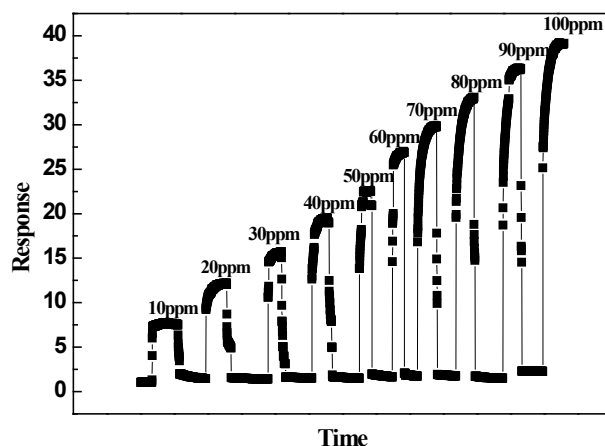


Figure 7. The relationship between the sensitivity of samples S1 and concentration of ethanol

图 7. 样品 S1 灵敏度值与乙醇浓度的关系

两种元件都对乙醇均表现出了较高的灵敏度，首先与材料的结构有关，通常元件在空气中工作时，空气中的氧是电子兼容性大、氧化性强的气体，接受来自半导体材料的电子而吸附负电荷，结果使样品元件的表面空间电荷层区域的传导电子减少，使表面电导减小，从而使器件处于高阻状态。一旦元件与被测还原性气体接触，就会与吸附的氧起反应，将被氧束缚的电子释放出来， SnO_2 涂层表面电导增加，使元件电阻减小。材料的多孔结构为大量气体分子均匀进入材料内部提供大量的通道，实际上增大了材料和气体的接触面积，加剧了气体分子与吸附氧的反应，因此对元件的气敏性能起着很大的促进作用[20]。其次两种元件对乙醇气体灵敏度的差异与合成方法有关。从气敏测试数据中可以看出，水热法虽然灵敏度值不如沉淀法高，但它的稳定性比沉淀法好，同时响应和恢复时间更短，更加适合作为气敏材料使用。

4. 结论

用五水四氯化锡和乙醇溶液为原料，以黄麻为模板通过水热法和沉淀法制备出了不同形貌的 SnO_2 纳米材料，利用扫描电镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)对其形貌和微观结构进行表征和分析，样品的微观形貌呈现出了黄麻结构，比较水热法和沉淀法制备的 SnO_2 纳米材料对乙醇和丙酮气体的敏感性，发现在较低的工作温度下样品对两种气体都有较高的敏感度，同时水热合成的样品对气体的灵敏度影响规律并且稳定性好。

参考文献

- [1] Dai, Z.R., Gole, J.L., Stout, J.D., *et al.* (2002) Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 1274-1279. <https://doi.org/10.1021/jp013214r>
- [2] Chen, Y., Cui, X., Zhang, K., *et al.* (2003) Bulk-Quantity Synthesis and Self-Catalytic VLS Growth of SnO_2 Nanowires by Lower Temperature Evaporation. *Chemical Physics Letters*, **369**, 16-20. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01949-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01949-8)
- [3] Hu, J.Q., Bando, Y., Liu, Q.L., *et al.* (2003) Laser-Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single Crystal SnO_2 Ribbons. *Advanced Functional Materials*, **13**, 493-496. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304327>
- [4] Duan, J., Yang, S., Liu, H.W., *et al.* (2005) Single Crystal SnO_2 Zigzag Nanobelts. *J.Am.Chem.Soc.*, **127**, 6180-6181. <https://doi.org/10.1021/ja042748d>
- [5] Ling, C., Qian, W. and Wei, F. (2005) Gas-Flow Assisted Bulk Synthesis of V-Type SnO_2 Nanowires. *Journal of Crystal Growth*, **285**, 49-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.08.015>
- [6] Subramanian, V., Burke, W.W., Zhu, H.W., *et al.* (2008) Novel Microwave Synthesis of Nanocrystalline SnO_2 and Its

- Electrochemical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4550-4556. <https://doi.org/10.1021/jp711551p>
- [7] Huangh, Tan, O.K., Lee, Y.C., *et al.* (2006) *In Situ* Growth of SnO₂ Nanorods by Plasma Treatment of SnO₂ Thin Films. *Nanotechnology*, **17**, 3668-3672. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/008>
- [8] 周晓明. 二氧化锡纳米材料的制备及其气敏性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2010.
- [9] Yang, F., Su, H.L., Zhu, Y.Q., *et al.* (2013) Bioinspired Synthesis and Gas-Sensing Performance of Porous Hierarchical α -Fe₂O₃/C Nanocomposites. *Scripta Materialia*, **68**, 873-876. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.018>
- [10] Kacaniova, M., Vukovic, N., Chlebo, R., *et al.* (2012) The Antimi-Crobial Activity of Honey, Bee Pollen Loads and Beeswax from Slovakia. *Archives of Biological Sciences*, **64**, 927-934.
- [11] 张春丽, 王兢, 胡瑞金. 生物模板法合成分级多孔结构 SnO₂ 及其乙醇气敏性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 99-101.
- [12] Han, Z.W., Niu, S.C., Li, W., *et al.* (2013) Preparation of Bionic Nanostructures from Butterfly Wings and Their Low Reflectivity of Ultraviolet. *Applied Physics Letters*, **102**, 4731-353. <https://doi.org/10.1063/1.4809750>
- [13] Fazil, A.A., Bhanu, J.U., Amutha, A., *et al.* (2015) A Facile Bio-Replicated Synthesis of SnO₂, Motifs with Porous Surface by Using Pollen Grains of *Peltophorum pterocarpum*, as a Template. *Microporous & Mesoporous Materials*, **212**, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.035>
- [14] Zhang, T., Zhou, Y., Wang, Y., *et al.* (2015) Morphology-Controlled Fabrication of Hierarchical LDH/C Microspheres Derived from Rape Pollen Grain. *Applied Clay Science*, **103**, 67-70. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.012>
- [15] Li, Y., Li, D.L. and Liu, J.C. (2015) Optical and Gas Sensing Properties of Mesoporous Hollow ZnO Microspheres Fabricated via a Solvothermal Method. *Chinese Chemical Letters*, **26**, 304-308. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.12.002>
- [16] Yan, L.I., Guo-Zhu, L.I., Zou, Y.L., *et al.* (2014) Preparation and Sensing Performance of Petal-Like RuO₂, Modified ZnOnanosheets via a Facile Solvothermal and Calcination Method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **24**, 2896-2903. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63424-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63424-5)
- [17] 刘刚. 二氧化锡纳米材料的制备及其气敏性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海大学, 2015.
- [18] 刘元隆, 吴建刚, 吴小琴, 等. CeO₂/SnO₂ 纳米材料的制备与气敏性能研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(1): 26-29.
- [19] 李酩, 陈丽丽, 吕谭. 多孔 Ag/ZnO 的生物模板法合成及气敏性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(5): 5099-5103.
- [20] 周旋, 陈高峰, 龙钰璇, 等. 掺镍多孔纳米 SnO₂ 材料的制备及其气敏性能[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(12): 73-79.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org