

静电纺丝ZnO/SnO₂复合纤维及其丙酮敏感性能

汪振洲

天津工业大学, 天津

收稿日期: 2022年8月15日; 录用日期: 2022年8月31日; 发布日期: 2022年9月7日

摘要

采用静电纺丝技术结合退火煅烧的方法制备了高性能的ZnO/SnO₂基复合纤维材料丙酮气体传感器, 通过各种表征技术对样品的形貌结构进行了分析。气敏测试发现, 这种复合纤维材料在325℃对100 × 10⁻⁶的丙酮气体的响应为23.66, 响应/恢复时间为2 s和69 s, 即使丙酮浓度低至10 × 10⁻⁶响应依然可以达到3.39。制作的ZnO/SnO₂基气体传感器对甲醇、氨气、甲苯、丙酮、三氯甲烷、DMF和冰乙酸表现出良好的选择性, 此外还有很好的重复性和稳定性。这些归功于其独特的一维网状特殊形貌和其内部存在大量的n-n型异质结。

关键词

静电纺丝法, ZnO/SnO₂, 复合纤维材料, 丙酮气体传感器

Electrospun ZnO/SnO₂ Composite Fibers and Their Acetone Sensitivity

Zhenzhou Wang

Tianjin Polytechnic University, Tianjin

Received: Aug. 15th, 2022; accepted: Aug. 31st, 2022; published: Sep. 7th, 2022

Abstract

A high performance acetone gas sensor based on ZnO/SnO₂ composite fiber material was prepared by electrostatic spinning and annealing calcination. The morphology and structure of the sample were analyzed by various characterization techniques. The gas sensitivity test shows that the composite fiber material responds 23.66 to 100 × 10⁻⁶ acetone gas at 325°C and the response/recovery time is 2 s and 69 s. Even the acetone concentration is as low as 10 × 10⁻⁶, the response can still reach 3.39. The ZnO/SnO₂-based gas sensor shows good selectivity to methanol, ammonia, toluene, ace-

tone, trichloromethane, DMF and glacial acetic acid, as well as good repeatability and stability. These are attributed to the unique one-dimensional network morphology and the existence of a large number of n-n type heterojunctions.

Keywords

Electrostatic Spinning, ZnO/SnO₂, Composite Fiber Material, Acetone Gas Sensor

Copyright © 2022 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

随着我国经济的发展和居民生活水平的提升, 环境污染特别是挥发性有机物(VOCs)如丙酮、甲醛等引发的健康问题越来越受到人们的重视[1]。此外, 丙酮是1型糖尿病的生物指标之一, 糖尿病患者的呼吸中丙酮的平均浓度高于 1.8×10^{-6} , 正常人的平均浓度则低于 0.9×10^{-6} [2]。开发较低检测浓度的丙酮气体传感器是很有必要的。金属氧化半导体气敏传感器因其便于携带, 低成本, 气体响应值高, 可实时监测等优点, 被广泛应用于医用健康、石油化工等诸多领域[3] [4]。在金属氧化物半导体中, ZnO 是一种直接带隙($E_g = 3.37$ eV) n 型半导体, 具有传感效果好, 低成本, 化学稳定性好等诸多优点, 大量应用于传感领域。另一种半导体材料 SnO₂ 是宽带隙($E_g = 3.6$ eV) n 型半导体, 具有优异的光电特性, 气敏性, 催化性, 被认为是最有潜力的功能材料[5] [6]。研究表明, 组合金属氧化物传感材料设计成复合半导体结构的新方法克服了常用金属氧化物材料的局限性, 显著提高了化学电阻传感器的性能[7]。Nguyen 等[8]先通过热蒸发法在硅片上生长了 SnO₂ 纳米线, 再通过水热法在 SnO₂ 表面制备 ZnO 纳米颗粒, 合成的分层纳米结构 SnO₂/ZnO 在气敏测试中对乙醇气体展现了良好的响应。

在本实验中采用静电纺丝制备了 ZnO/SnO₂ 复合纤维异质结, 对制备的复合材料进行表征分析和气敏测试, 发现其对丙酮有较高的响应、较快的响应时间(2 s)和恢复时间(69 s)、良好的重复性、稳定性和选择性, 并对其敏感机理进行了分析。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验材料与仪器

实验需要准备的药品有聚乙烯醇(PVA, 分子量 67000), 购置于上海阿拉丁生物科技股份有限公司; 硝酸锌晶体($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 购置于天津光复科技发展有限公司; 氯化亚锡晶体($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), 购置于天津风船化学试剂科技有限公司。以上药品均为分析纯等级无需进行下一步提纯, 实验所需的去离子水为实验室仪器制备。

实验需要使用的仪器有电子分析天平(PA2004 型), 上海浦春计量仪器有限公司; 恒温磁力搅拌机(08-2G 型), 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; 马弗炉(SXL-1208 型), 上海精宏试验设备有限公司; 静电纺丝机是一台自组装设备, 由直流电源, 推进器和接收器三部分构成。

2.2. ZnO/SnO₂ 复合纤维的制备

用电子分析天平称取 1 g PVA 后加入 15 ml 去离子水, 置于恒温磁力搅拌机上, 设置加热温度 90℃,

恒温水浴 3 h, 并不断搅拌直至固体颗粒溶解。再用天平称取 0.6 g 硝酸锌晶体和同等摩尔质量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体加入到准备好的 PVA 溶液中, 搅拌得到乳白色的前驱体溶液。

将前驱体溶液转移到 10 ml 的一次性注射器中, 放在推进器上。设置液体流速为 1.3 $\mu\text{L}/\text{min}$, 平口针头接在直流电源正极, 收集器是日常用的铝箔, 接在直流电源负极, 设置平口针头与铝箔间距为 20 cm, 调节直流电源电压至 13 kV, 在 40% 相对湿度(RH)条件下纺丝, 完成后用镊子收集积累在铝箔上的薄膜, 转移到瓷舟上放入马弗炉中, 设置马弗炉程序为升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 达到 600 $^\circ\text{C}$ 后维持该温度 3 h, 温度降至室温后取出, 退火煅烧除去有机成分的白色粉末状样品即为 ZnO/SnO_2 复合材料。

2.3. 样品的表征

X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司)用来确定材料的晶相结构; 扫描电子显微镜(SEM, MIRA LMS 型, 捷克泰思肯公司)用来观察材料的形貌特征; X 射线光电子能谱仪(XPS, NEXSA 型, 美国赛默飞世尔公司)用来分析材料的化学组成。

2.4. 气敏器件的制作及气敏性能测试

将收集好的 ZnO/SnO_2 纳米纤维复合材料与适量的去离子水混合制成浆料, 用细刷将浆料均匀的涂抹在旁热式烧结型气敏元器件的陶瓷管上, 且覆盖陶瓷管表面的金属电极。制作完成的 ZnO/SnO_2 基传感器在空气中通电老化, 以保证器件的稳定性。

通过艾利特智能测试系统(CGS-MT 型, 北京艾利特有限公司)检测材料的气敏性能, 气体传感器的响应灵敏度定义为传感器在空气中的电阻与在待测气体中的比值 $S = R_a/R_g$, 其中, R_a 指气体传感气在空气中的电阻, R_g 为传感器在待测气体中的电阻。响应/恢复时间定义为传感器在吸附/脱附过程中电阻变化达总的电阻变化 90%时所需要的时间。

评价传感器优劣的指标有响应灵敏度、选择性、响应/恢复时间、长时间的稳定性和最佳工作温度等, 实验采用静态配气系统进行测试, 整个过程是在室温, 相对湿度 30%左右的密闭环境下进行的。

3. 结果与讨论

图 1 是静电纺丝前驱体退火煅烧形成的 ZnO/SnO_2 纤维材料的 XRD 图谱。图中共有两组衍射峰, 衍射峰出现的位置分别与六方纤锌矿 ZnO (JCPDS No.75-1526)和四方晶系金红石结构的 SnO_2 (JCPDS No.41-1445)一致, 说明实验制得的 ZnO/SnO_2 复合材料中六方 ZnO 和四方 SnO_2 共存。在谱图中没有发现其它衍射峰, 表明 PVA 等有机物在退火煅烧的过程中已经完全分解, 成功制得了 ZnO/SnO_2 复合纤维。由谢乐公式计算出 ZnO/SnO_2 复合材料的平均晶粒大小为 51.81 nm。谢乐公式如(1)所示。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

式中: D 为直径; K 为谢乐常数, 为 0.89; λ 为 X 射线的波长, 取 0.15418 nm; β 为衍射峰的半高峰宽; θ 为布拉格角。

ZnO/SnO_2 复合纤维段烧前和煅烧后的 SEM 图像如图 2 所示。其中图 2(a)为煅烧前 PVA 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 晶体和 SnCl_2 晶体共存的纺丝前驱体纤维, 由图可见单根纤维表面光滑, 直径均一, 经过统计煅烧前纤维总的平均直径为 90.32 nm。图 2(b)为退火煅烧后的 ZnO/SnO_2 复合纤维, 相比于煅烧前, 煅烧后的纤维直径明显变小, 依然维持着纤维形状, 总的纤维平均直径为 55.73 nm, 且表面凹凸不平, 可以观察到明显塌陷, 这与 PVA 等有机物在高温下从内部分解有关。

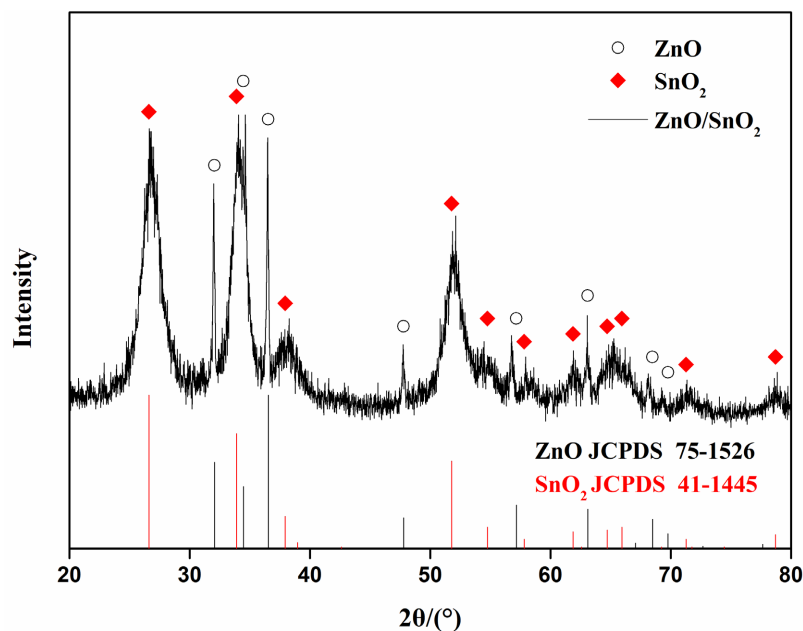


Figure 1. XRD spectra of ZnO/SnO₂ NWs

图 1. ZnO/SnO₂ 纳米纤维的 XRD 图谱

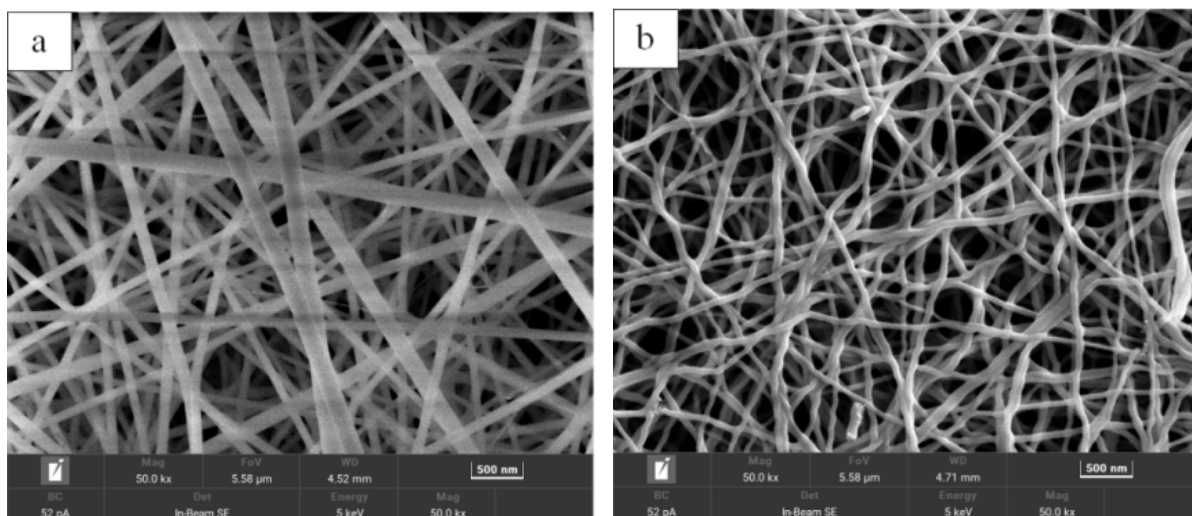


Figure 2. SEM images of Zn(CH₃COO)₂/SnCl₂/PVA (a) and ZnO/SnO₂ (b)

图 2. Zn(NO₃)₂/SnCl₂/PVA (a)、ZnO/SnO₂ (b) 的 SEM 图像

通过 XPS 分析 ZnO/SnO₂ 复合材料表面元素和氧空位信息，衍射峰以石墨碳的标准峰 C 1s (284.7eV) 为基准，结果如下图 3 所示。图 3(a) 是 ZnO/SnO₂ 复合纤维的 XPS 全谱图，谱图中可以检测到 Sn, O 和 Zn 三种元素。图 3(b) 显示了 Zn2p 的光谱，其拟合峰位于 1022.88 eV 和 1045.88 eV 处，分别对应 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 峰的结合能，结合能之差为 23eV，说明 Zn 元素以 Zn²⁺ 存在。图 3(c) 是 Sn 3d 的光谱图，Sn 3d_{5/2} 拟合峰位于 487.48eV 处，Sn 3d_{3/2} 拟合峰位于 495.98eV 处，结合能之差为 8.5 eV，表明 Sn 元素以 Sn⁴⁺ 的形式存在。图 3(d) 是 O 1s 的光谱图，O 1s 的轨道可以被拟合三个峰，分别为晶格氧(531.39 eV)、吸附氧(533.18 eV)和缺陷氧(534.18 eV)，金属氧化物半导体与目标气体发生氧化还原反应的过程中，参与吸附的主要是吸附氧[9]，根据峰的面积计算出吸附氧含量占比约为 8.93%。

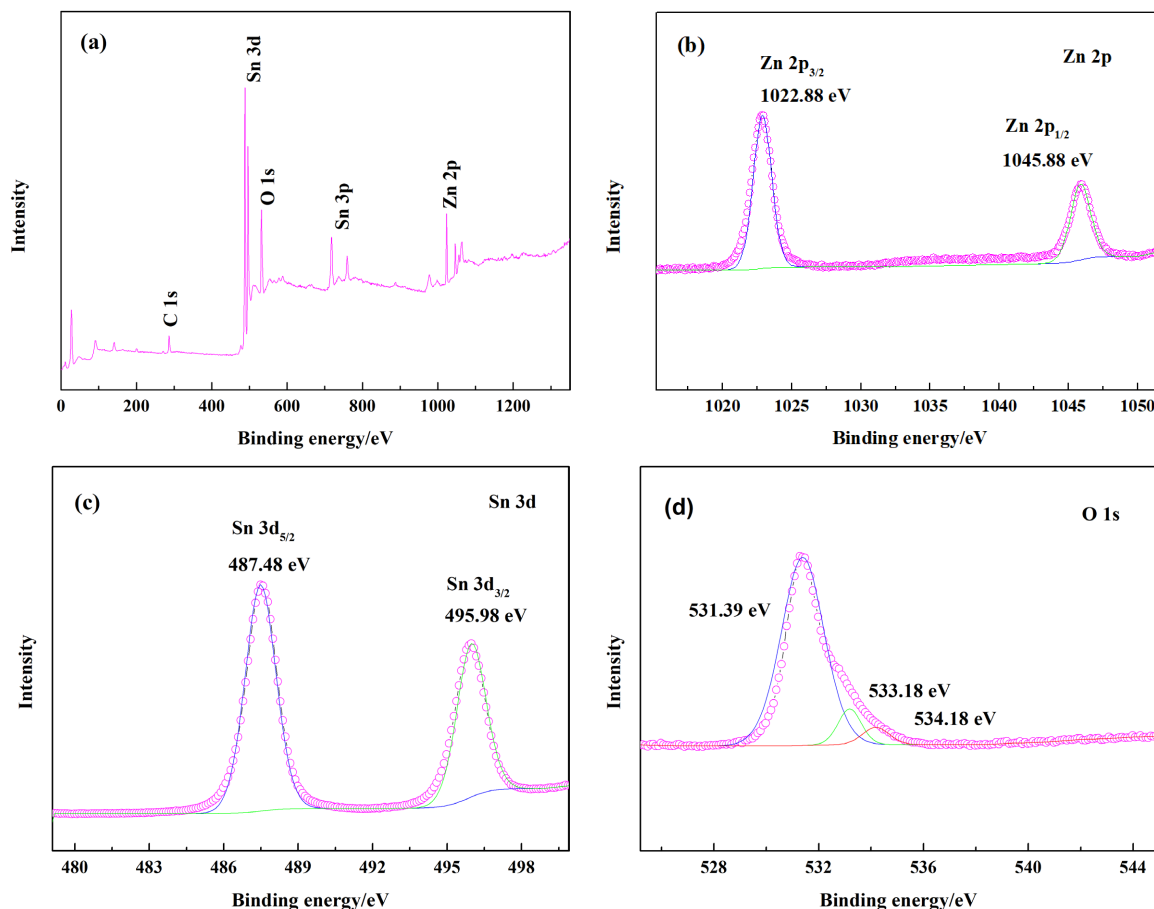


Figure 3. XPS spectrum of ZnO/SnO₂ (a), Zn 2p (b), Sn 3d (c) and O 1s (d)

图 3. ZnO/SnO₂ (a)、Zn 2p (b)、Sn 3d (c)和 O 1s (d)的 XPS 谱图

4. 气敏性能测试

传感器的最佳工作温度是一项重要参数，我们将 ZnO/SnO₂ 基传感器与 100×10^{-6} 的丙酮气体接触，改变操作温度观察传感器响应灵敏度随温度的变化来确定传感器的最佳工作温度。结果如图 4(a)所示，在 250°C~400°C 间，ZnO/SnO₂ 的响应灵敏度随着温度的升高先增大，在 325°C 达到最大值(23.66)。温度高于 325°C 后，响应灵敏度随着温度的升高而变小。可见 ZnO/SnO₂ 复合纤维在 325°C 对丙酮有着最大响应，即最佳的工作温度为 325°C。

图 4(b)为在 325°C 下，ZnO/SnO₂ 基传感器测试浓度为 100×10^{-6} 甲醇、氨气、甲苯、乙醇、丙酮、三氯甲烷、DMF 和冰乙酸气体的响应灵敏度。结果显示 ZnO/SnO₂ 基传感器对丙酮的响应灵敏度高于其它气体，响应灵敏度约为氨气的 10 倍。因此 ZnO/SnO₂ 基传感器对丙酮有很好的识别力。

图 4(c)给出了 ZnO/SnO₂ 基传感器在 325°C 工作温度下， 10×10^{-6} ~ 1000×10^{-6} 的丙酮浓度范围内的响应灵敏度变化曲线。在 10×10^{-6} ~ 1000×10^{-6} 的 7 个循环响应周期，响应灵敏度随着丙酮浓度的增加而增加，在低于 200×10^{-6} 时增长较快，超过 200×10^{-6} 后增长相对较慢。当检测浓度低至 10×10^{-6} 时，传感器对丙酮仍有响应(3.39)，说明传感器对丙酮有较好的响应灵敏度。我们对浓度 200×10^{-6} 以下的浓度与响应灵敏度进行分析拟合，发现当丙酮浓度低于 200×10^{-6} 时，传感器的响应灵敏度随丙酮浓度的变化几乎呈线性关系： $\log(S-1) = 0.93846\log(C) - 0.53207$ ($R^2 = 0.99615$)，如图 4(d)所示，在测试未知浓度的丙酮气体时，可以通过响应灵敏度值计算出气体的具体浓度。

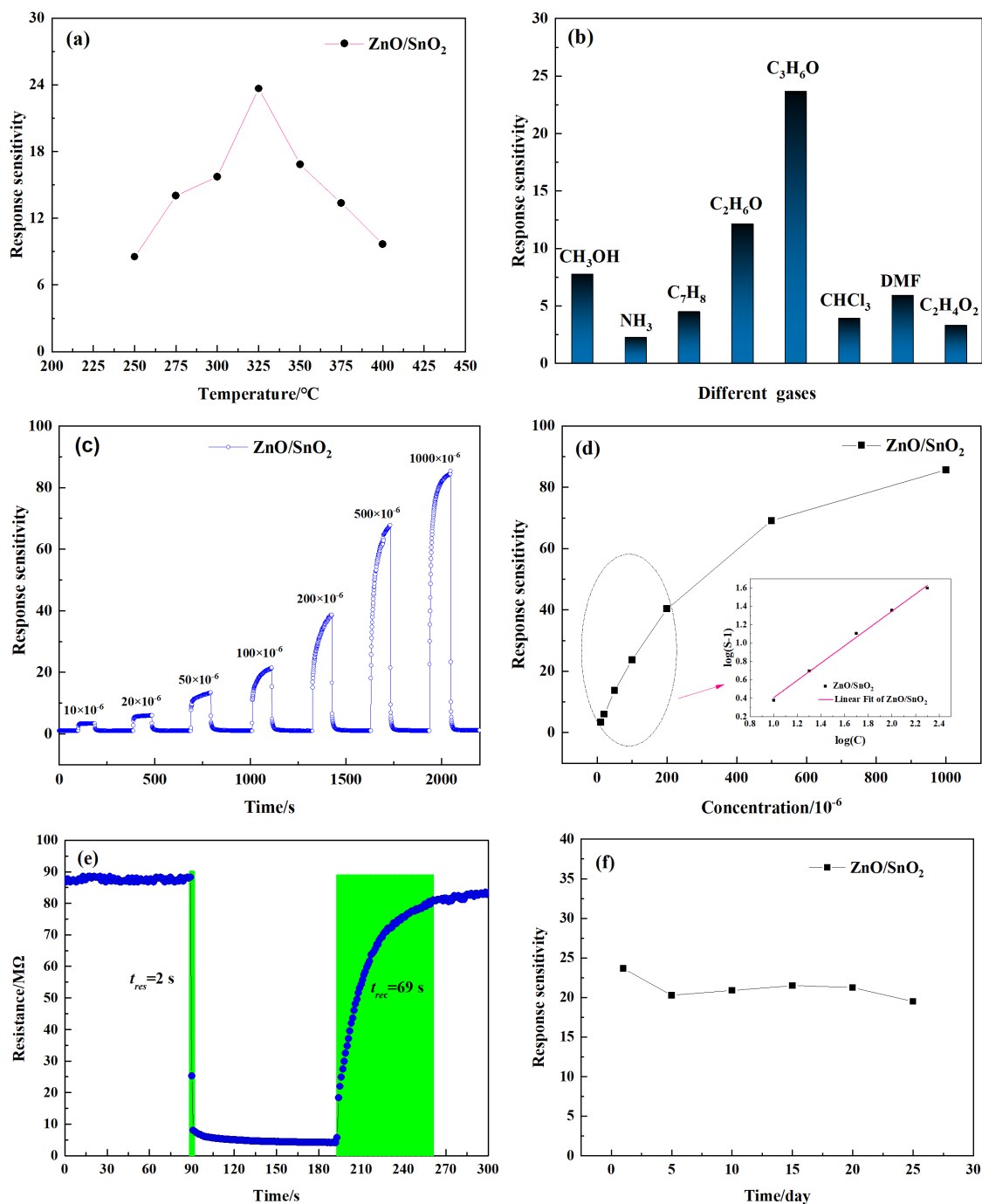


Figure 4. Response sensitivity of ZnO/SnO₂ to 100 × 10⁻⁶ acetone at different operating temperatures (a); Response sensitivity to 100 × 10⁻⁶ gas at 325°C (b); Response recovery characteristic curve of ZnO/SnO₂ in 10 × 10⁻⁶~1000 × 10⁻⁶ acetone gas (c); Response sensitivity curve with acetone concentration and low Concentration-response fitted curves for concentration acetone (inset) (d); Real-time curves of resistance changes for 100 × 10⁻⁶ acetone gas (e); stability test over a month (f)

图 4. ZnO/SnO₂ 在不同工作温度下对 100 × 10⁻⁶ 丙酮的响应灵敏度(a); 在 325°C 工作温度下对 100 × 10⁻⁶ 不同气体的响应灵敏度(b); 在 10 × 10⁻⁶~1000 × 10⁻⁶ 丙酮气体中的响应恢复特性曲线(c); 响应灵敏度随丙酮浓度变化的曲线及低浓度丙酮的浓度 - 响应拟合曲线(插图) (d); 对 100 × 10⁻⁶ 丙酮气体的电阻变化实时曲线(e); 一个月内的稳定性测试(f)

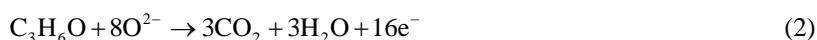
图 4(e) 是 ZnO/SnO₂ 基传感器对 100 × 10⁻⁶ 丙酮的动态电阻曲线, 由图可见, ZnO/SnO₂ 基传感器在感知到丙酮气体后, 在很短的时间内达到稳定, 待气体脱附后, 电阻又能恢复到初始大小。依据响应/恢复

时间的定义, ZnO/SnO₂ 基传感器对浓度为 100×10^{-6} 丙酮的响应/恢复时间分别为 2s/69s。为了测试 ZnO/SnO₂ 基传感器的稳定性, 我们在一个月的时间内对其进行了 6 次测试, 如图 4(f) 所示, 发现传感器在最佳工作下, 对 100×10^{-6} 丙酮的响应灵敏度总体维持在 20 左右, 说明 ZnO/SnO₂ 基气体传感器稳定性好, 适合长期监测丙酮气体。

5. 气敏机理

ZnO/SnO₂ 复合纤维材料有较好气体响应灵敏度可能有以下几个原因。

首先在工作温度大于 300℃, 传感器接触还原性丙酮气体时, 丙酮分子与吸附氧(O²⁻)发生氧化还原反应。具体过程如下:



ZnO/SnO₂ 复合纤维独特的一维结构以及煅烧后凹凸的表面为氧气分子的吸附提供了有利条件, 从而提高了器件的气体响应灵敏度。

气敏性能较好的主要原因是复合材料内大量的异质结, 图 5 是 ZnO 和 SnO₂ 形成 n-n 型异质结后的能带示意图。其中, E_{vac}, E_c, E_f 和 E_v 分别是真空能级, 导带, 费米能级和价带。功函数(Φ)是 E_{vac} 与 E_f 之差, ZnO 的功函数为 5.2 eV, 而 SnO₂ 的功函数为 4.9 eV, 较小功函数意味着较高的费米能级, 即 ZnO 的费米能级低于 SnO₂ 的费米能级, 电子会从 SnO₂ 流向 ZnO, 失去电子的 SnO₂ 一侧会产生电子耗尽层, 得到电子的 ZnO 一侧会产生电子积累层, 直至形成统一的费米能级[10]。自由电子的累积引起表面电子浓度的增加, 传感器在空气中吸附的氧分子增多, 吸附氧分子会消耗自由电子使得积累层变小, 界面势垒高度增加, 导电通路变窄, ZnO/SnO₂ 复合材料在空气中的电阻变大, 当接触到目标气体丙酮时, 吸附的氧会与丙酮发生氧化还原反应, 释放自由电子, 自由电子变多导致耗尽层变小, 界面势垒变小, 电阻随之降低[11]。

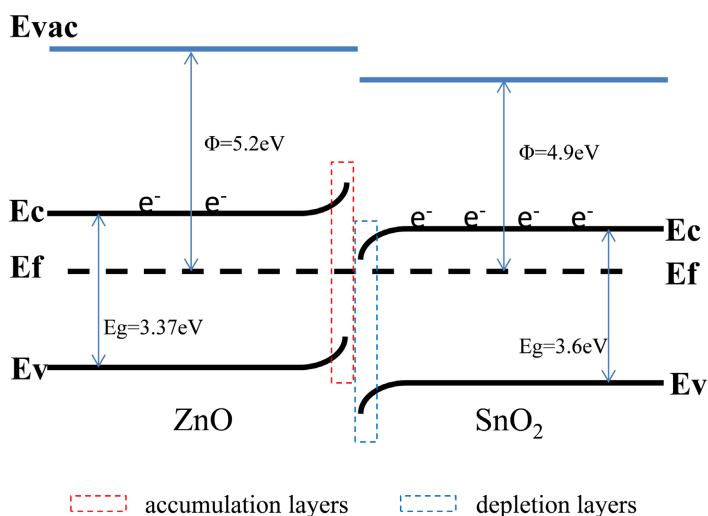


Figure 5. Schematic diagram of the energy band after the formation of n-n type heterojunction between ZnO and SnO₂
图 5. ZnO 和 SnO₂ 形成 n-n 型异质结后的能带示意图

6. 结语

通过静电纺丝及退火煅烧后制备了 ZnO/SnO₂ 复合纤维, 研磨后涂抹在旁热式传感器上制成 ZnO/SnO₂ 基丙酮气体传感器, ZnO/SnO₂ 器件对丙酮有着优异的气敏性能。这归因于其独特的一维网状

结构提供了更多的吸附位点和形成的 n-n 型异质结具有良好的电子传输特性, 利用静电纺丝制备的复合纤维材料对提高半导体功能器件性能有很好的前景。

参考文献

- [1] Alrammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., *et al.* (2018) A Review on Flexible Gas Sensors: From Materials to Devices. *Sensors and Actuators A: Physical*, **284**, 209-231. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.036>
- [2] Li, G., Cheng, Z., Xiang, Q., *et al.* (2019) Bimetal PdAu Decorated SnO₂ Nanosheets Based Gas Sensor with Temperature-Dependent Dual Selectivity for Detecting Formaldehyde and Acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **283**, 590-601. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.117>
- [3] Suematsu, K., Ma, N., Watanabe, K., *et al.* (2018) Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO₂ Gas Sensors. *Sensors*, **18**, Article No. 254. <https://doi.org/10.3390/s18010254>
- [4] Li, H., Li, Y., Li, M., *et al.* (2019) Facile and Ultrasensitive Electrochemical Impedance Sensing for Formaldehyde based on Silver Ions Doped in Controllable and Homogeneous Silica Microspheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **284**, 657-662. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.021>
- [5] Bhati, V.S., Hojamberdiev, M. and Kumar, M. (2020) Enhanced Sensing Performance of ZnO Nanostructures-Based Gas Sensors: A review. *Energy Reports*, **6**, 46-62. <https://doi.org/10.1016/j.egyvr.2019.08.070>
- [6] Zhuang, S., Xu, X., Pang, Y., *et al.* (2013) PEGME-Bonded SnO₂ Quantum Dots for Excellent Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **3**, Article ID: 20422. <https://doi.org/10.1039/c3ra42774a>
- [7] Ayesh, A.I., Alyafei, A.A., Anjum, R.S., *et al.* (2019) Production of Sensitive Gas Sensors Using CuO/SnO₂ Nanoparticles. *Applied Physics A*, **125**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2856-6>
- [8] Khoang, N.D., Trung, D.D., Van Duy, N., *et al.* (2012) Design of SnO₂/ZnO Hierarchical Nanostructures for Enhanced Ethanol Gas-Sensing Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **174**, 594-601. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.118>
- [9] Li, R., Yuan, Z., Meng, F., *et al.* (2021) The Investigation and DFT Calculation on the Gas Sensing Properties of Nanostructured SnO₂. *Microelectronic Engineering*, **236**, Article ID: 111469. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111469>
- [10] Xu, X.H., Ma, S.Y., Xu, X.L., *et al.* (2020) Ultra-Sensitive Glycol Sensing Performance with Rapid-Recovery based on Heterostructured ZnO-SnO₂ Hollow Nanotube. *Materials Letters*, **273**, Article ID: 127967. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127967>
- [11] Ding, P., Xu, D., Dong, N., *et al.* (2020) A High-Sensitivity H₂S Gas Sensor based on Optimized ZnO-ZnS Nano-Heterojunction Sensing Material. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 2050-2054. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.11.024>