

SnO₂中空球的制备、表征以及NO₂气敏特性研究

刘楠楠*, 孙鉴波#

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年2月8日; 录用日期: 2022年3月16日; 发布日期: 2022年3月24日

摘要

本文用水热法制备了SnO₂纳米材料, 研究了该材料的气敏特性曲线, 结果表明该材料的传感器对NO₂气体具有较高的灵敏度。并通过SEM、XRD、TEM、IR、PL等对材料的微观结构和敏感机理进行了分析。这些发现为气体传感器的应用提供了可能。

关键词

SnO₂中空球, 气体传感器, NO₂

Preparation, Characterization and NO₂ Gas Sensing Property of SnO₂ Hollow Spheres

Nannan Liu*, Jianbo Sun#

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 8th, 2022; accepted: Mar. 16th, 2022; published: Mar. 24th, 2022

Abstract

In this work, the fabrication of SnO₂ hollow nanospheres is reported by enforcing a hydrothermal method. The gas sensitive characteristic curve of the material is studied. The results show that the material sensor has high sensitivity to NO₂ gas. The microstructure and sensitive mechanism of the materials were analyzed by SEM, XRD, TEM, IR and PL. These findings make it possible for gas sensors to be used.

*第一作者。

#通讯作者。

Keywords

SnO₂ Hollow Sphere, Gas Sensors, NO₂ Detection

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

氮氧化物(NO_x)是造成大气污染的主要因素之一,除因雷电和臭氧等的作用自然产生,NO₂主要来源于汽车尾气和工业尾气的排放、工业燃料的燃烧等,是低层大气臭氧、城市烟雾形成的主要原因,除NO₂外,其他氮氧化物极不稳定,遇光、湿或热变成NO₂,且NO₂气体与水蒸气也会发生反应导致酸雨降落回地面。接触约为73.2 ppm以上的二氧化氮5~24小时后,可出现发热、恶心和头痛等不良症状,如果长期吸入低浓度二氧化氮,可导致慢性支气管炎和肺气肿等病变[1][2]。对有毒有害气体进行及时的监测和检测,避免有害气体污染环境和保护人身安全具有重要意义和价值。因此,具有高性能的半导体气体传感器的研究引起了人们的高度重视。

SnO₂是一种具有3.6 eV宽带隙的n型氧化物半导体材料,由于其高的电子迁移率,并且不易受到环境的影响,还拥有极其优良的光学特性、传感特性,被普遍使用于气体传感器、太阳能电池、航空航天等各种领域。目前,已报道了各种可控形貌的SnO₂结构,如纳米颗粒、纳米棒、纳米线、纳米片、中空纳米结构和多孔纳米结构等[3][4][5]。现有的SnO₂纳米气体传感器广泛应用于检测NO₂、H₂、CO、CH₃CH₂OH、H₂S等气体[6][7][8][9]。金属氧化物气体传感器机理目前被认为是被测气体与金属氧化物气体传感器材料表面之间的自由电荷交换。空气中的氧气吸附在材料表面形成表面吸附氧,强氧化性气体NO₂会捕捉材料表面的吸附氧和电子,使材料表面的电子浓度降低,表面耗尽层厚度增加,材料颗粒之间的接触势垒增加,导致电阻增加。因此气体传感器的工作原理是被测气体吸附在材料表面与其交换电荷的过程,我们可以通过电阻的变化率来判断气体的浓度。

SnO₂作为典型的传感器材料对NO₂有很好的气敏性能,但受限于其识别能力及工作温度,制约了它在氮氧化物气体检测的进一步应用。文献表明,如:微纳结构构筑,特殊元素掺杂,多种材料的复合,表面功能化等方法可以提升SnO₂敏感特性[10][11][12]。Wang等人通过水热法和后退火的方法制备了ZnO-SnO₂复合物,利用n-n异质结可以提供有效的电子相互作用,提高电荷对吸附氧的转移效率,为吸附气体提供额外的反应中心。器件在5 ppm的NO₂氛围下的灵敏度为原来的5倍,响应和恢复时间分别为272 s和5 min;Hyoun Woo Kim等人通过溅射后退火的方法在SnO₂纳米线上修饰了Co纳米粒子,提出了Co纳米颗粒附着增强了气敏性能,器件在2 ppm的NO₂气氛下的灵敏度能达到3.6左右,并具有很强的分辨力。

本文选用SnO₂中空纳米球材料作为敏感材料进行研究。通过水热法直接制备了二氧化锡中空纳米球,还对纳米材料进行了样貌表征和气敏测试,最终发现二氧化锡中空纳米球对NO₂有较好的气敏特性。

2. 实验部分

2.1. 材料的合成

在本文所进行的实验中,化学试剂全部是由Sigma Aldrich公司所提供的,没有经过进一步纯化。

实验操作如下: SnO_2 中空纳米球的制备方法, 首先将 0.1 g 的 P123 (一种三嵌段共聚物, 全称为: 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物), 3.51 g 四氯化锡, 0.474 g 二氯化锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.5 g 尿素, 2.5 g 葡萄糖和 0.2 ml 硫酸分别溶解在 30 ml 水中得到前驱体, 然后将前驱体在 170°C 下进行水热, 水热的时间为 15 小时。将得到的合成产物中加入 25 ml 醋酸铵溶液, 并充分搅动 4 小时后, 过滤洗涤, 在煅烧炉保持 450°C 煅烧 3 个小时得到灰绿色 SnO_2 中空球样品。

2.2. 表征

用 X 射线衍射对产物的晶体结构进行了结构表征(XRD), 采用日本 Rigaku D/max2600 衍射仪, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)和透射电子显微镜(TEM, F20, FEI Tecnai)对样品的形貌和微观结构进行表征。使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法测定样品的孔径分布和表面积。对样品的光致发光(PL)特性进行了表征光谱(J-Y HR800, 法国)。

2.3. 器件制作及测试条件

气体传感器器件的制作过程: 用玛瑙研钵将 20 mg 的药品粉末和一小滴去离子水混合, 然后将其研磨成米糊状的膏体。使用实验刷将膏体分别涂在 3 个带有金丝的陶瓷管表面。测量在 10 L 的静态试验箱中进行, 用注射器将目标气体注入静态试验室内。以大气为基准气体, 目标气体的理想浓度是通过将一定体积的标准气体与空气混合得到的。用数字精密万用表(Fluke, 8846A, USA), 电流范围 $100 \mu\text{A} \sim 100 \text{mA}$, 电阻范围($10 \Omega \sim 1 \text{G}\Omega$, $\pm 0.0024\%$)与个人电脑相连。测试在 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)和 10% ($\pm 2\%$)的相对湿度的稳定气氛中进行。传感器的响应定大小为 R_g/R_a 或 R_a/R_g 。

3. 结果讨论

3.1. SnO_2 中空纳米球的形貌表征

如图 1(a)、图 1(b)所示为在不同倍数下的 SnO_2 纳米球的扫描电镜图像, 可以观察到得到的产物主要是微球结构, 微球的直径在 $500 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 之间, 从图片可以看出微球结构主要由于由纳米颗粒和纳米棒组成; 图 1(c)为 SnO_2 纳米球的透射电镜图像, 可以发现中间区域的颜色比边缘区域的颜色浅一些, 因此可以确定 SnO_2 纳米球为中空结构。

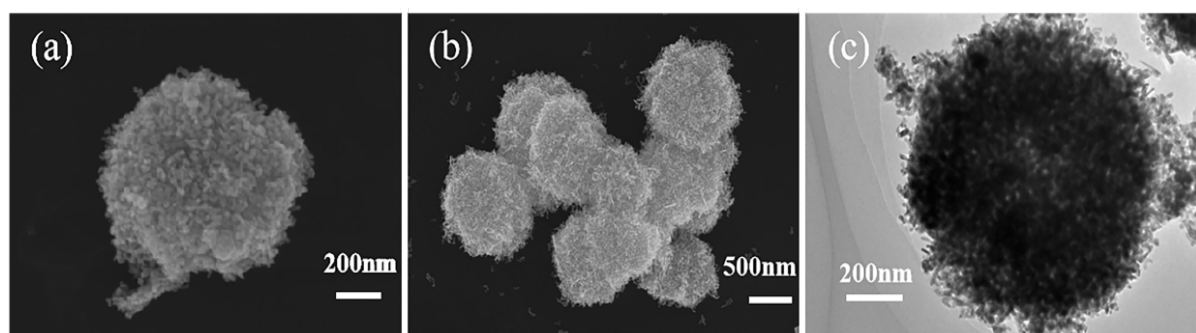


Figure 1. (a) (b) SEM images of SnO_2 hollow nanospheres at different multiples; (c) TEM images of SnO_2 hollow nanospheres

图 1. (a) (b)为不同倍数的 SnO_2 纳米球扫描电镜图像; (c)为 SnO_2 中空纳米球的透射电镜图像

3.2. SnO_2 中空纳米球的结构分析

如图 2(a)所示为中空纳米球 SnO_2 的 XRD 表征。从图中可以看出, 该材料的数据与标准卡片中 SnO_2

四方相结构(JCPDS Card No.71-652)的数据是一致的,而且纳米结构的结晶性较为良好,证明了所制备的材料为纯 SnO_2 材料;图 2(b)、图 2(c)展示的是样品的元素分布图,显示的为 Sn 和 O 元素的分布情况,进一步证明了材料是由元素 Sn 和元素 O 组成,并且均匀的分布在样品上,且与 XRD 测试结果吻合。

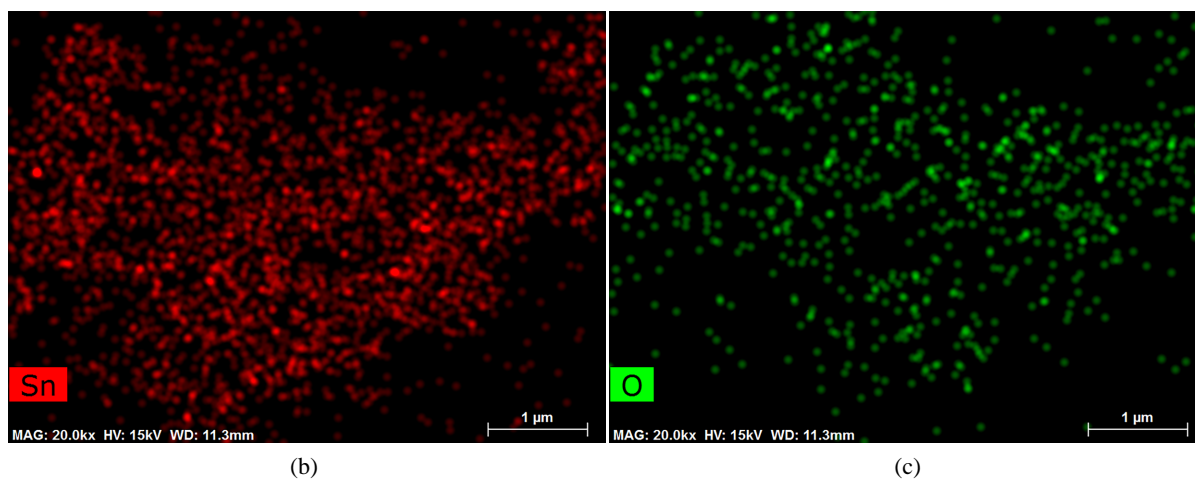
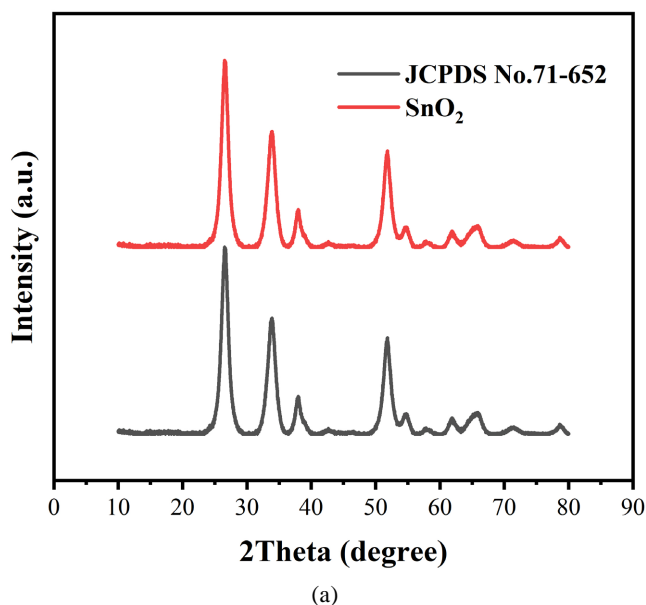


Figure 2. (a) XRD pattern of the SnO_2 hollow nanospheres; (b) (c) Sn and Ti element distribution map of the SnO_2 hollow nanospheres

图 2. (a)为 SnO_2 中空纳米球的 XRD 表征; (b) (c)为 SnO_2 中空纳米球元素分布图像

3.3. SnO_2 中空纳米球的气敏性能的测试以及其性能分析

图 3(a)所示是 SnO_2 气体传感器对 10 ppm NO_2 的最佳工作温度测试。测试的温度值范围为 20°C 到 180°C 。材料的响应随温度上升而增高,当温度高于 100°C 时,响应随温度上升而降低,这是归因于高温下 O_2 解离成氧化性更强的 O^{2-} ,会影响 NO_2 气体的吸附,导致传感器的气敏性降低。 SnO_2 气体传感器的响应在 100°C 达到了最大值,因此 SnO_2 气体传感器的最佳工作温度为 100°C ,灵敏度大小为 9.8,响应时间约为 30 分钟,恢复时间约为 90 分钟,响应和恢复时间较长可能由于反应所需要的能量不足;图 3(b)是传感器在 10 ppm NO_2 气氛下的循环测试,将传感器放入 NO_2 气体后,电阻阻值会明显上升,撤离 NO_2

气体后, 电阻值可以下降, 且恢复到初始电阻, 说明该材料对 NO_2 气体具有良好的气敏性质; SnO_2 气体传感器的浓度测试展示在图 3(c)中, 在最佳工作温度 100°C 的条件下, SnO_2 气体传感器的响应随着测试气体浓度的增加是一直增加的, 并且没有达到饱和状态, 说明此传感器在对 NO_2 气体测量时的浓度范围是比较广泛的; 图 3(d)为 SnO_2 气体传感器对 100 ppm 干扰气体和 10 ppm NO_2 的选择性测试, 干扰气体为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CO 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 、 H_2 、 CH_4O 、 H_2S , 比较了在同一工作温度下对各种气体在 100°C 下的气敏性质, 这些结果说明传感器相对于其他气体, 对 NO_2 气体响应更高。

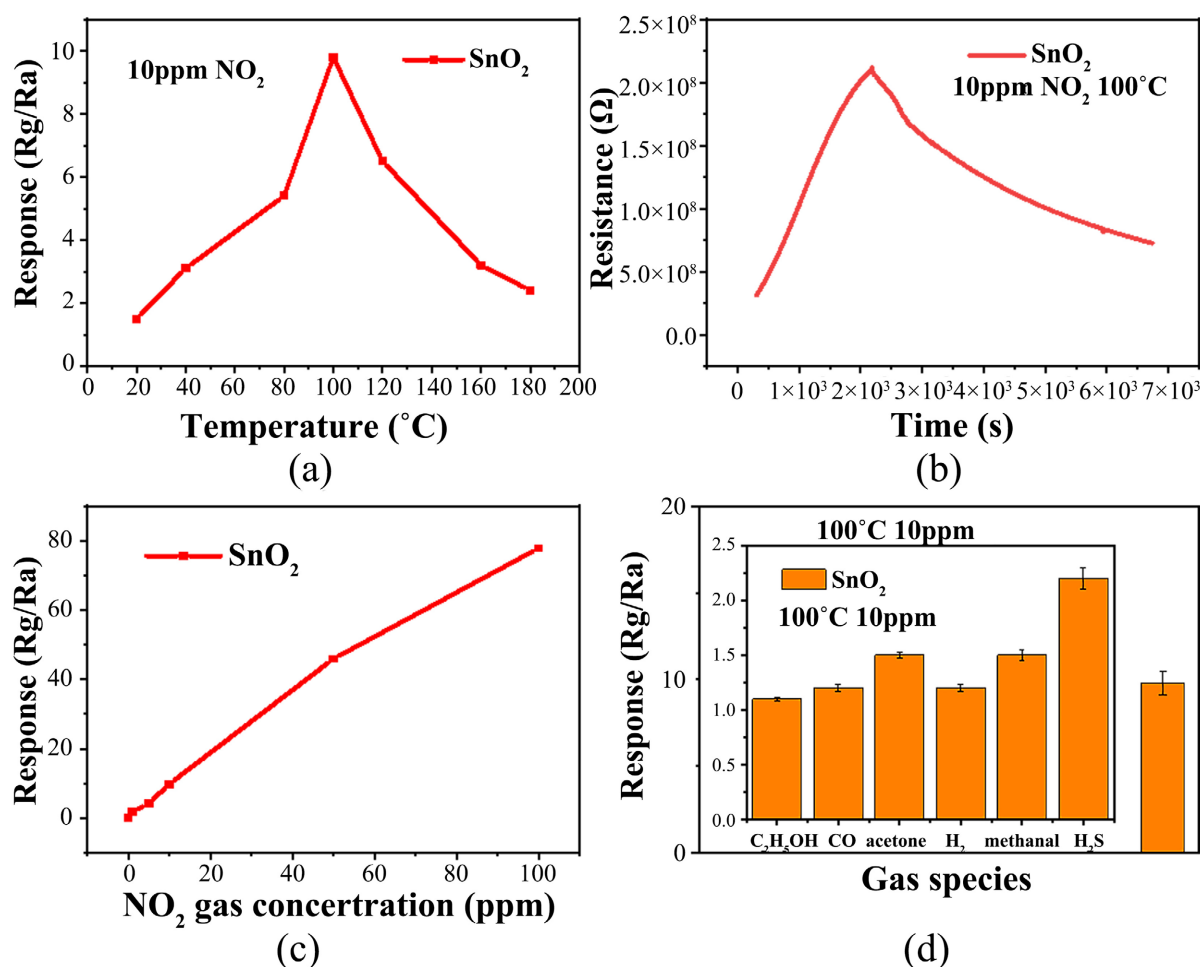


Figure 3. (a) Response curve of the SnO_2 sensor to 10 ppm NO_2 at different working temperatures; (b) Distribution of the response and recovery curves of SnO_2 sensor to NO_2 ; (c) Response curve of SnO_2 to different concentrations of NO_2 at 100°C ; (d) Selectivity of the sensor to various gases

图 3. (a)为 SnO_2 气体传感器在不同工作温度下对 10 ppm NO_2 气体的响应恢复曲线; (b)为 SnO_2 气体传感器对 NO_2 的响应及恢复曲线 (c) SnO_2 气体传感器在 100°C 对 NO_2 的浓度响应 (d) SnO_2 气体传感器对各种气体($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CO 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 、 H_2 、 CH_4O 、 H_2S 、 NO_2)的选择性

如图 4(a)所示为 SnO_2 中空纳米球的光致发光图谱。可以观察到特征峰是在 575 nm 处, 特征峰主要是由于氧空位和结构缺陷的影响, 因此特征峰的强度是与材料中氧空位的多少有关, 特征峰强度越高, 则可以说明材料中的氧空位浓度较高, 则材料的灵敏度越高; 图 4(b)为 SnO_2 中空纳米球的氮气吸附脱附等温曲线, 根据计算结果, SnO_2 中空纳米球的孔径大小为 15.5 nm 左右, 比表面积大小为 $54.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 这样的结构有助于 NO_2 气体的扩散以及吸附脱附, 为传感器的气敏性提供了可能。

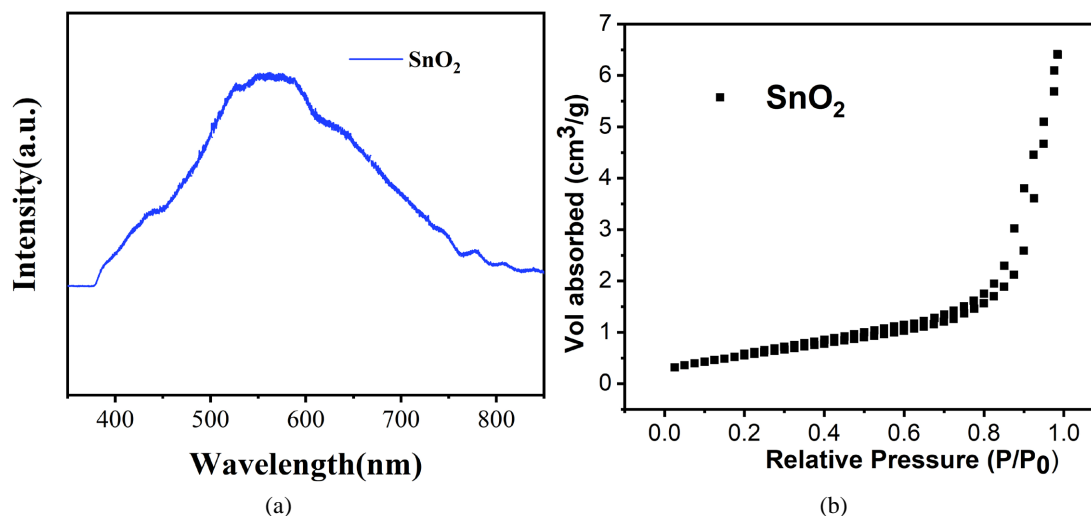
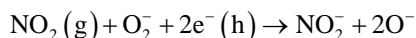


Figure 4. (a) The photoluminescence (PL) spectrum of SnO₂ hollow nanospheres; (b) The isothermal curve of nitrogen adsorption and desorption of SnO₂ hollow nanospheres

图 4. (a)为 SnO₂ 中空纳米球的光致发光(PL)图谱; (b)为 SnO₂ 中空纳米球的氮气吸脱附等温曲线

3.4. 气敏机理

氧化物半导体气体传感器的传感机理主要是由气体分子与传感材料表面吸附的氧发生反应引起的。在空气中, 氧分子因强吸引力而物理吸附在材料表面, 在金属氧化物表面形成新型氧(O₂⁻、O⁻和O²⁻)。当材料暴露于强氧分子NO₂中时NO₂气体分子和传感器表面吸附氧离子得电子发生氧化还原反应转化为氧负离子, 降低了材料的电子浓度, 使传感器的电阻增大。其反应的方程式如下:



4. 总结

综上所述, 我们利用水热法成功制备了 SnO₂ 中空纳米球, 经过实验我们发现 SnO₂ 中空纳米球气体传感器对 NO₂ 气体的气敏性能是最好的, 对于 10 ppm NO₂ 气体在 100℃时的响应约为 9.8, 响应恢复时间为 30 min 和 90 min, 虽然响应和恢复时间较长但选择性较好, 而且对 NO₂ 检测浓度范围较广, 进一步复合在 NO₂ 气体检测中拥有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Ampuero, S. and Bosset, J.O. (2003) The Electronic Nose Applied to Dairy Products: A Review. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, **94**, 1-12. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00321-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00321-6)
- [2] Zhang, C., Luo, Y., Xu, J., et al. (2019) Room Temperature Conductive Type Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for NO₂ Detection. *Sensors and Actuators A: Physical*, **289**, 118-133. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.02.027>
- [3] Wang, B., Zhu, L.F., Yang, Y.H., et al. (2008) Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 6643-6647. <https://doi.org/10.1021/jp8003147>
- [4] Liu, X., Cui, J., Sun, J. and Zhang, X. (2014) 3D Graphene Aerogel-Supported SnO₂ Nanoparticles for Efficient Detection of NO₂. *RSC Advances*, **4**, 22601-22605. <https://doi.org/10.1039/c4ra02453b>
- [5] Drmosh, Q.A., Yamani, Z.H., Mohamedkhair, A.K., et al. (2018) Gold Nanoparticles Incorporated SnO₂ Thin Film: Highly Responsive And Selective Detection of NO₂ at Room Temperature. *Materials Letters*, **214**, 283-286. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.013>
- [6] Prades, J.D., Jimenez-Diaz, R., Hernandez-Ramirez, F., et al. (2009) Equivalence between Thermal and Room Temperature UV Light-Modulated Responses of Gas Sensors Based on Individual SnO₂ Nanowires. *Sensors & Actuators*,

-
- B: Chemical*, **140**, 337-341. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.070>
- [7] Hyodo, T., Urata, K., Kamada, K., *et al.* (2017) Semiconductor-Type SnO₂-Based NO₂ Sensors Operated at Room Temperature under UV-Light Irradiation. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, **253**, 630-640. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.155>
- [8] Zhang, S., Zhao, L., Huang, B., *et al.* (2020) UV-Activated Formaldehyde Sensing Properties of Hollow TiO₂@SnO₂ Heterojunctions at Room Temperature. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, **319**, 128264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128264>
- [9] Wei, Y., Chen, C., Yuan, G., *et al.* (2016) SnO₂ Nanocrystals with Abundant Oxygen Vacancies: Preparation and Room Temperature NO₂ Sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, **681**, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.220>
- [10] Chen, Y., Meng, Q., Zhang, L., *et al.* (2019) SnO₂-Based Electron Transporting Layer Materials for Perovskite Solar Cells: A Review of Recent Progress. *Journal of Energy Chemistry*, **35**, 144-167. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.11.011>
- [11] Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., *et al.* (2002) Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanobelts. *Applied Physics Letters*, **81**, 1869-1871. <https://doi.org/10.1063/1.1504867>
- [12] Tjoa, V., Jun, W., Dravid, V., Mhaisalkar, S. and Mathews, N. (2011) Hybrid Graphene-Metal Nanoparticle Systems: Electronic Properties and Gas Interaction. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 15593-15599. <https://doi.org/10.1039/c1jm12676h>