

SnO₂@碳纳米角复合物基NO₂气体传感器的研究

万梦宇, 马欣瑶, 郭馨茹, 曹豫阳

哈尔滨理工大学理学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年6月1日; 录用日期: 2022年7月1日; 发布日期: 2022年7月7日

摘要

本文提出了一种简便、新颖的SnO₂碳纳米复合材料的结构设计。2~3 nm的SnO₂纳米颗粒均匀地分布在碳纳米角的表面。由于纳米复合材料的比表面积大, 可以为NO₂的检测提供足够的活性位点。SnO₂纳米颗粒与碳框架之间的密切导电接触不仅为电子转移提供了途径, 而且抑制了SnO₂在结晶过程中的生长和团聚。所制备的SnO₂复合碳纳米角纳米结构材料表现出较好的气体传感性能。值得注意的是, 在室温下SnO₂@CNHs纳米复合材料对NO₂的快速检测比相应的SnO₂要高。本文也深入地讨论了气敏传感机制。为开发高效新型气体传感材料提供思路。

关键词

氧化锡, 碳纳米角复合物, NO₂气体传感特性, 室温

SnO₂@Carbon Nanohorns Nanocomposite Based Gas Sensor

Mengyu Wan, Xinyao Ma, Xinru Guo, Yuyang Cao

College of Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin Heilongjiang

Received: Jun. 1st, 2022; accepted: Jul. 1st, 2022; published: Jul. 7th, 2022

Abstract

A facile and novel architecture design of SnO₂ impregnated carbon nanohorns nanocomposite (SnO₂@CNHs) is presented. SnO₂ nanoparticles (2~3 nm) are homogeneously distributed on the surface of spherical CNHs. Due to the large specific surface area, CNHs in the nanocomposite can provide enough active sites for the detection of NO₂. The intimate conductive contact between the

SnO₂ nanoparticles and the carbon framework not only provides a pathway for electron transfer but also suppresses the growth and agglomeration of SnO₂ during the crystallization process. As expected, the nanostructured materials exhibit preferable gas sensing properties. Remarkably, the confined SnO₂@CNHs nanocomposite shows rapid detection of NO₂ at room temperature (RT) than that of the corresponding SnO₂.

Keywords

SnO₂, Carbon Nanohorns Nanocomposite, NO₂ Gas Sensing Properties, Room Temperature

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

由于纳米结构材料可以显著提高传感性能, 基于纳米结构的半导体氧化物的气体传感器引起了人们极大的兴趣。二氧化锡(SnO₂)作为一种 n 型宽带隙半导体, 是研究最深入的传感材料之一[1]。到目前为止, 人们一直致力于通过开发不同尺寸和形状的二氧化锡纳米结构创建高响应性的气体传感器, 如纳米颗粒、纳米线、纳米片和由纳米级构建的复杂层次结构[2]。然而, 由于与气体分子反应的高活化能, 现有的 SnO₂ 传感器通常在 200℃ 以上的温度下工作, 以提高表面吸附/反应动能和灵敏度[3]。传感器的持续加热, 增加了传感器的成本。为了克服这些问题, 我们引入了导电碳基质材料来制备纳米复合材料提升 SnO₂ 的室温传感性能。

近年来, SnO₂ 和碳复合材料引起了广泛的关注。碳材料, 如单壁碳纳米管和石墨烯纳米片, 不仅可以提高 SnO₂ 复合材料的电导率, 也能有效地降低操作温度[4]。单壁碳纳米角(CNHs)作为一种新型的碳纳米材料, 具有较大的比表面积、良好的导电性和内部固有的孔隙体积[5]。热处理可以在 CNHs 的尖端和它的侧壁上形成孔, 使其他物质可以进入 CNHs 的内部纳米空间。这样的优点赋予 CNHs 许多优良的性能, 使其在许多应用领域成为很有前途的导电基体材料[6]。但是, 据我们所知迄今很少有研究 SnO₂ 纳米材料复合 CNHs 气体传感材料[7]。

在本文中, 通过简单的溶剂热路线成功合成了 SnO₂@CNHs 复合材料。SnO₂ 纳米颗粒均匀地附着在 CNHs 上。在这种复合材料中, CNHs 可以创建一个导电基体, 为 SnO₂ 提供进行传感过程的快速电子通道。

2. 实验

CNHs 是以 SBA-15 为模板制备。CNHs 粉末(15 mg)分散在浓缩的 HNO₃ 溶液中在 80℃ 下回流 1 小时使其更好地在酒精中分散。通过强有力的超声处理完全分散在 50 mL 去离子水中。超声波处理 2 天后, 将 2 mmol SnCl₄·5H₂O 和 1 mmol 十二烷基硫酸钠加入到上述溶液中, 并搅拌数小时。然后, 将 NH₃·H₂O 加入上述溶液中, 直到 pH = 11。最后, 在 80℃ 下连续搅拌溶液 8 小时。所得产物用酒精和去离子水反复洗涤, 并在 80℃ 下真空干燥。纯 SnO₂ 的合成过程和 SnO₂@CNHs 的程序相同但不添加 CNHs。

采用波长为 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 的 Cu K α 射线衍射(XRD, D/max2600, Japan)对制备产物的晶体结构进行研究。采用场发射扫描电镜(SU70, Japan)对其形貌进行了表征。用配备能量色散 X 射线光谱仪透射电子显微镜表征其微观结构。用微拉曼光谱仪在激发波长 488 nm 下对产物的拉曼光谱进行了表征。采用

NOVA2000E 测定了 77 k 时的氮吸附/解吸等温线。

传感器的制备是将研磨样品与去离子水混合,并涂覆在具有两个 Pt 电极的小氧化铝管上,形成膏体。用自制的静态测试系统进行气敏测试,以环境空气作为参考气体。通过注射器将计算出的测试气体注入测试室,当响应达到一个恒定值时,拆除测试室的上盖,传感器开始在空气中恢复。用数字精密万用表(Fluke, 8846A, U.S.A.)测量传感器在空气和目标气体中的电阻。传感器的响应定义为:氧化气体的 $S = (R_g - R_a)/R_g \times 100\%$ 或还原气体的 $(R_g - R_a)/R_a \times 100\%$, R_a 和 R_g 分别为传感器在空气和目标气体中的电阻。此外,响应时间定义为注入测试气体后电阻达到平衡值的 90% 所需的时间,恢复时间为传感器达到低于空气原始值 10% 所需的时间。

3. 结果和讨论

CNHs 和 SnO_2 @CNHs 复合材料的 XRD 谱如图 1(a)和图 1(b)所示。 SnO_2 @CNHs 纳米复合材料在 26.6° , 33.9° , 51.8° , 64.7° 和 65.9° 处的主要峰与 SnO_2 (JCPDS No 41-1445) 的四方结构符合的很好。而在 SnO_2 @CNHs 复合材料中,在 26° 处观察到的额外峰来自 CNHs。 SnO_2 @CNHs 纳米复合材料的宽峰表明氧化锡颗粒的尺寸较小。我们进一步利用拉曼光谱来确定 CNHs 的石墨化作用。如图 1(c)所示, 1340 和 1580 cm^{-1} 附近的两个强带分别是由于无序非晶碳(D 带)和结晶形碳(G 带)的平面内振动。在 1340 cm^{-1} 处的 D 波段主要归因于石墨结构中存在的缺陷。在 1580 cm^{-1} 处的峰属于 Raman-active E_{2g} 模式,这证实了 CNHs 框架内 sp^2 碳结构的存在。

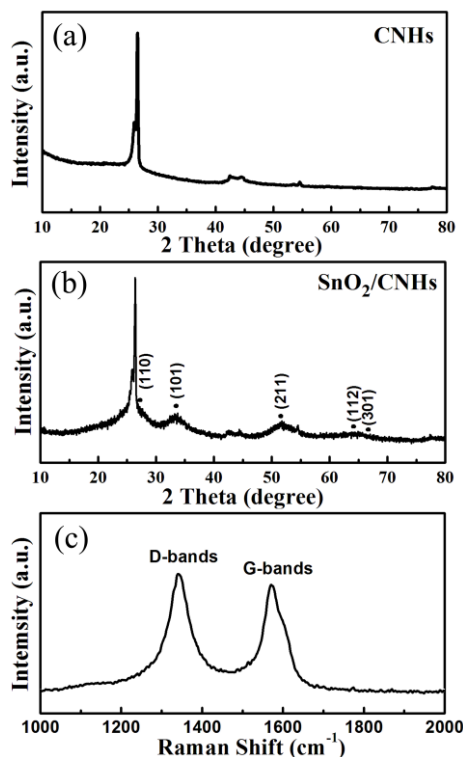


Figure 1. (a), (b) The XRD patterns of CNHs and SnO_2 @CNHs (c) The Raman spectrum of SnO_2 @CNHs

图 1. (a), (b) CNHs 和 SnO_2 @CNHs 纳米复合材料的 X 射线衍射 (c) SnO_2 @CNHs 纳米复合材料的拉曼光谱

通过透射电镜对 CNHs、 SnO_2 @CNHs 和纯 SnO_2 的微观结构进行了表征。图 2(a)为 CNHs 的透射电镜图片其直径约为 100 nm 的近球形形态。如图 2(b)单个 CNHs 是小管状结构的聚集物,具有锥帽,平均

锥角为 20° 。 SnO_2 @CNHs 纳米复合材料的透射电镜表征如图 3(a)显示, 纳米材料在负载了 SnO_2 后仍呈球形形态。如图 3(b)所示的高分辨透射图像清晰地显示了 0.33 nm 的晶面间距与 SnO_2 的(110)晶面一致, SnO_2 纳米颗粒的平均尺寸约为 $2\sim 5 \text{ nm}$ 。这些超小 SnO_2 粒子与 XRD 图谱中出现较宽的峰相一致。该图像还显示了 SnO_2 纳米颗粒稳稳地固定在 CNH 上, 表明 CNHs 和 SnO_2 之间具有良好的连接。图 3(c)为复合材料的能谱图其显示了该复合材料由 C、Sn 和 O 元素组成, Cu 信号来自透射电镜的铜网。为了确定 SnO_2 和 C 的分布情况, 我们对 SnO_2 @CNHs 纳米复合材料进行了元素分布表征。从 Sn、O 和 C 的元素图 3(d)~(f) 中可以看出, 我们可以推断出 SnO_2 纳米颗粒均匀地分布在 CNH 基底上。相比之下, 在没有 CNHs 的情况下, SnO_2 纳米颗粒呈现强烈的聚集直径约为几百纳米(图 4(a)和图 4(b)), 表明 CNHs 的引入可以有效抑制 SnO_2 生长, 阻止了结晶过程中的团聚, 为材料比表面积的提升有很强的提升作用。

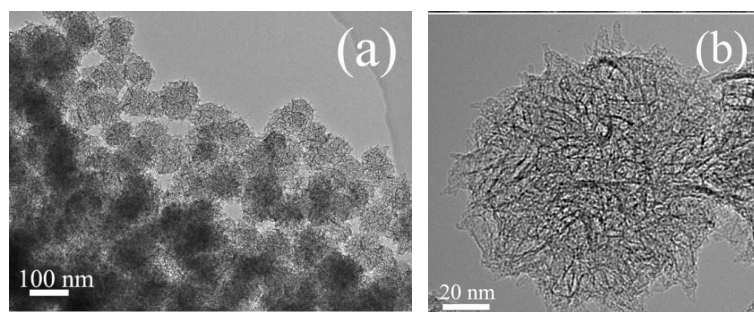


Figure 2. (a) The TEM image and (b) High magnification TEM image of CNHs
图 2. 碳纳米角的(a) 透射电镜图像 (b) 高倍透射电镜图像

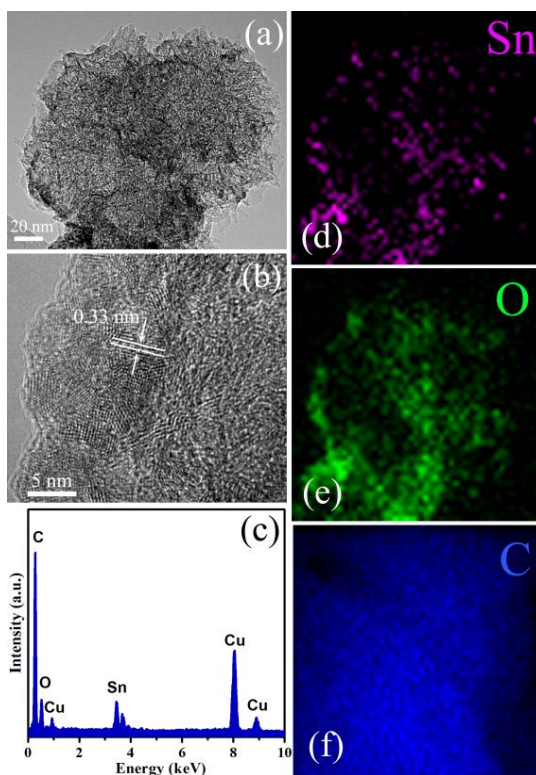


Figure 3. SnO_2 @CNHs nanocomposite (a) The TEM image (b) The high resolution TEM image (c) The EDX spectrum (d)~(f) The elemental mapping images of Sn, O and C

图 3. SnO_2 @CNHs 纳米复合材料 (a) 透射电镜图 (b) 高分辨透射电镜图 (c) 能谱 (d)~(f) Sn、O 和 C 的元素分布图

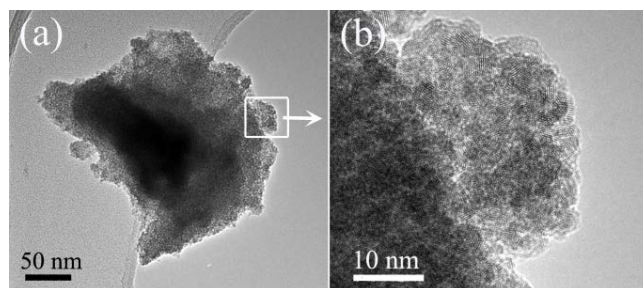


Figure 4. (a) The TEM image and (b) High magnification TEM image of SnO₂

图 4. 纯 SnO₂ (a) 透射电镜 (b) 高倍透射电镜图

图 5 为 CNHs 和 SnO₂@CNHs 纳米复合材料的氮吸附解吸等温线曲线。CNHs、SnO₂@CNHs 和纯氧化锡的比表面积分别为 931.0、218.4 和 145.1 m²·g⁻¹。在 SnO₂@CNHs 纳米复合材料中，经过 SnO₂ 沉积后的 SnO₂@CNHs，比表面积从 CNHs 的 931.0 m²·g⁻¹ 显著减少到 218.4 m²·g⁻¹，这可能是由于孔隙填充所致。但与纯 SnO₂ 相比，SnO₂@CNHs 纳米复合材料具有较高的表面积，能为目标气体与表面吸附的氧离子的反应提供大量的活性位点，具有良好的气体传感响应潜力。

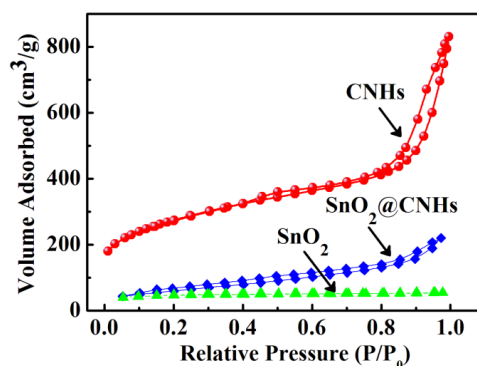


Figure 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of CNHs, SnO₂@CNHs and SnO₂

图 5. CNHs、SnO₂@CNHs 纳米复合材料和纯 SnO₂ 的 N₂ 吸附 - 解吸等温线

我们对 SnO₂@CNHs 纳米复合材料和纯 CNHs 材料进行了气体敏感测试。图 6 给出了在室温下 SnO₂@CNHs 纳米复合材料和纯 CNHs 材料对 200 ppm 的 NO₂ 响应恢复曲线。由图可知，当有 NO₂ 气体注入时，材料的电阻迅速下降，暴露到空气中后，电阻又恢复到初始值，这主要是因为 NO₂ 是氧化性气体，和复合材料表面吸附氧发生反应，使得材料电子减少，而所制备的 SnO₂@CNHs 纳米复合材料呈现 P 型半导体特性，因此电子减少载流子空穴的增加，表现为电阻下降，图中结果还显示，SnO₂@CNHs 对 200 ppm 的 NO₂ 响应恢复时间为 298 s 和 249 s，所合成的复合材料具有较快的响应和恢复时间和更高的灵敏度。

图 7 给出了不同浓度 NO₂ 下的气敏响应，可知随着 NO₂ 浓度的增大，两种材料的灵敏度都在增大且 SnO₂@CNHs 复合物的灵敏度高于纯 CNHs。结果还表明了当 CNHs 所处 NO₂ 浓度为：10、50、100、150、200 ppm 时，灵敏度分别为是 0.85%、1%、2.21%、4.1%、5.57%。当 SnO₂@CNHs 所处 NO₂ 浓度为：10、50、100、150、200 ppm 时，灵敏度分别是 1.5%、2.1%、3.8%、6.7%、9.3%。经过 SnO₂@CNHs 进行复合后的灵敏度相比于纯 CNHs 提升了两倍。说明复合材料之间的协同作用有利于气体敏感性的提升。选择性是传感器的一个重要因素。因此我们对两种材料的选择性进行测试，如图 8 所示，SnO₂@CNHs 和 CNHs 两种材料对 NO₂ 的响应明显高于其他测试气体，具有优异的选择性。

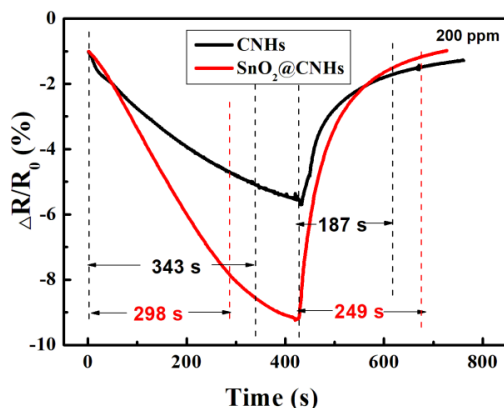


Figure 6. Dynamic response-recovery curves of CNHs and SnO₂@CNHs based sensors to 200 ppm NO₂ at room temperature

图 6. CNHs 和 SnO₂@CNHs 在室温下对 200 ppm 的 NO₂ 的气敏响应恢复曲线

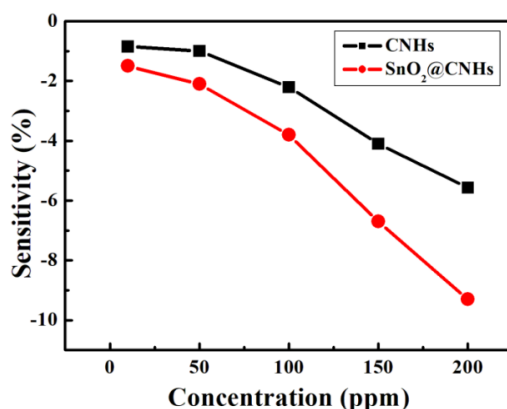


Figure 7. Response curves of CNHs and SnO₂@CNHs sensors to NO₂ with different concentrations at room temperature

图 7. CNHs 和 SnO₂@CNHs 在室温下不同浓度 NO₂ 中的气敏响应曲线

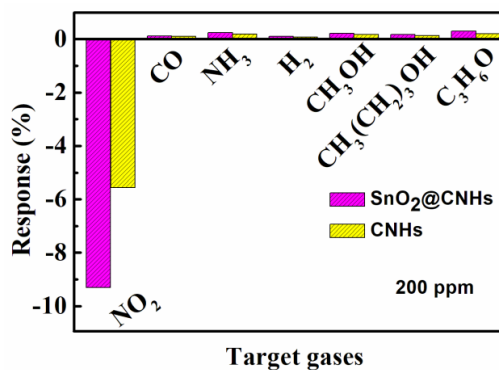


Figure 8. The response of CNHs and SnO₂@CNHs based sensors to different gases at room temperature

图 8. 在室温下 SnO₂@CNHs 和 CNHs 两种材料对不同气体的响应

本文也分析了 SnO₂@CNHs 复合材料的气敏机理如图 9。当复合材料暴露于空气中后，位于 SnO₂ 纳米颗粒表面的聚集的电子会被氧气捕获，形成吸附氧离子[8]。当复合材料暴露于 NO₂ 气体时，气体的吸附调节了 SnO₂ 纳米颗粒表面的耗尽层的宽度使得复合材料的电阻发生显著的变化[9]。而 SnO₂ 与 CNHs 之间形成的 P-N 结[10]。当 NO₂ 气体与 SnO₂@CNHs 接触时，在影响材料表面的第一耗尽层的同时，也

会间接影响材料的第二耗尽层，从而形成 NO_2^- 和 NO_3^- ，导致了复合材料的电阻显著变化。

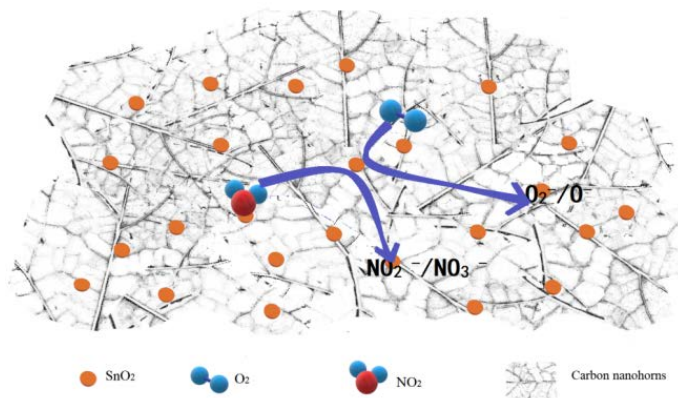


Figure 9. Gas sensing mechanism of $\text{SnO}_2@$ CNHs nanocomposite
图 9. $\text{SnO}_2@$ CNHs 机制图

4. 结论

本论文基于对气敏材料结构的理解，进行了 $\text{SnO}_2@$ CNHs 复合材料、 SnO_2 和 CNHs 的合成、结构表征、气敏性能分析。所制备的单个 CNHs 是小管状结构的聚集物，具有锥帽，在负载了 SnO_2 后仍呈球形形态。 $\text{SnO}_2@$ CNHs 复合材料中 CNHs 的引入可以有效抑制 SnO_2 生长，阻止了结晶过程中的团聚，为材料比表面积的提升有很强的提升作用。较高的表面积，能为目标气体与表面吸附的氧离子的反应提供大量的活性位点，具有良好的气体传感响应潜力。且经过 $\text{SnO}_2@$ CNHs 进行复合后的灵敏度相比于纯 CNHs 提升了两倍。说明复合材料之间的协同作用有利于气体敏感性的提升。且 $\text{SnO}_2@$ CNHs 和 CNHs 两种材料对 NO_2 的响应明显高于其他测试气体，具有优异的选择性。所制备的材料为设计和合成 $\text{SnO}_2@$ CNHs 复合材料提供了重要的理论依据和新的途径。

基金项目

黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(s202110214070)。

参考文献

- [1] Hermawan, A., Septiani, N.L.W., Taufik, A., Yulianto, B., Suyatman and Yin, S. (2021) Advanced Strategies to Improve Performances of Molybdenum-Based Gas Sensors. *Nano-Micro Letter*, **13**, Article No. 207. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00724-1>
- [2] Choi, P.G., Izu, N., Shirahata, N. and Masuda, Y. (2019) Improvement of Sensing Properties for SnO_2 Gas Sensor by Tuning of Exposed Crystal Face. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **296**, Article ID: 126655. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126655>
- [3] Wang, Z.Y., et al. (2019) The Enhanced NO_2 Sensing Properties of SnO_2 Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **537**, 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.009>
- [4] Tang, H.Y., Li, Y.T., Robert, S., Leandro, S., et al. (2019) Ultra-High Sensitive NO_2 Gas Sensor Based on Tunable Polarity Transport in CVD- WS_2/IGZO p-N Heterojunction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 40850-40859. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13773>
- [5] Xiao, Z.H., et al. (2018) Recent Development in Nanocarbon Materials for Gas Sensor Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **274**, 235-267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.040>
- [6] Korotcenkov, G. and Cho, B.K. (2017) Metal Oxide Composites in Conductometric Gas Sensors: Achievements and Challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 182-210. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>
- [7] Navale, S.T., Mane, A.T., Chougule, M.A., Sakhare, R.D., Nalage, S.R. and Patil, V.B. (2014) Highly Selective and

- Sensitive Room Temperature NO₂ Gas Sensor Based on Polypyrrole Thin Films. *Synthetic Metals*, **189**, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.002>
- [8] Yan, D.L., Hu, M., Li, S., Liang, J.R., Wu, Y.Q. and Ma, S.Y. (2014) Electrochemical Deposition of ZnO Nanostructures onto Porous Silicon and Their Enhanced Gas Sensing to NO₂ at Room Temperature. *Electrochimica Acta*, **115**, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.007>
- [9] Miller, D.R., Akbar, S.A. and Morris, P.A. (2014) Nanoscale Metal Oxide-Based Heterojunctions for Gas Sensing: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **204**, 250-272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>
- [10] Rasch, F., Postica, V., Schütt, F., Mishra, Y.K., *et al.* (2010) Hydrogen Sensing Using Pd-Functionalized Multi-Layer Graphene Nanoribbon Networks. *Advanced Materials*, **22**, 4877-4880. <https://doi.org/10.1002/adma.201001798>