

文章编号:1671-6833(2019)06-0027-05

多孔 SnO_2 空心球材料的合成及甲醛气敏性能研究

李娜^{1,2}, 向群¹, 程知萱¹, 王晓红¹, 徐甲强¹

(1.上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2.上海民航职业技术学院基础教学部, 上海 200232)

摘要:针对目前气敏材料制备工艺繁琐且对甲醛灵敏度不高的现状,通过调控乙醇与水的配比来制备合成多孔 SnO_2 空心球材料并用于低浓度甲醛的检测,通过 XRD、SEM 以及 TEM 等测试仪器对材料的结构和形貌进行了表征.当乙醇与水的体积比为 3.0:5.0 时,制备得到的多孔 SnO_2 空心球生长均匀,直径约为 400 nm.气敏测试结果表明: SnO_2 空心球材料的最佳工作温度为 210 $^{\circ}\text{C}$,对 50 mg/L 甲醛的响应值可达到 52.5,响应时间和恢复时间分别为 14 s 和 33 s,且对其他气体的响应值较低;并对该材料在甲醛浓度为 1~50 mg/L 时进行了连续测试,计算得到最低检测限低至 20 $\mu\text{g/L}$,表明其可用于低浓度甲醛的检测.

关键词: 甲醛; 空心球; 多孔; SnO_2 ; 气体传感器

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.004

0 引言

甲醛广泛存在于装修家居、纺织品和食品中,是对人体危害最严重的物质之一,人类如果经常接触甲醛则可能引发再生障碍性贫血、白血病等严重疾病,甚至患上癌症^[1].目前检测甲醛的传感器主要为半导体金属氧化物气体传感器, SnO_2 ($E_g = 3.6 \text{ eV}$) 作为一种宽带隙半导体金属氧化物,是半导体气体传感器领域中研究较为广泛的气敏材料^[2]. Xu 等^[3]通过传统工艺中引入拓扑转换方法合成了 SnO_2 微棒,在 330 $^{\circ}\text{C}$ 下可以检测较低浓度的甲醛.但低维 SnO_2 材料普遍存在高温下易团聚、性能不稳定以及重复性差等缺点,因此需要设计新型纳米结构的材料来满足气体传感器的市场需求^[4].三维纳米材料由低维材料堆积而成,既有低维材料的优点,又能提高传感器的稳定性;其次,三维纳米材料比表面积大,气体分子在其表面扩散性好,这些特点都有利于优化传感器的气敏性能. Huang 等^[5]通过多步法获得了中空多孔 SnO_2 立方块材料; Gu 等^[6]对花状 Cu_3SnS_4 材料进行退火来制备多孔花状 SnO_2 纳米结构; Ren 等^[7]采用水热、煅烧和酸洗相结合的方法得到了三维 SnO_2 材料,以上几种三维材料由于结构

和形貌等因素提升了传感器的气敏性能.但值得注意的是,上述实验过程步骤复杂,因此需要开发简单便捷的方法来制备敏感材料.

笔者通过一步溶剂热法设计合成了三维多孔 SnO_2 空心球纳米材料.气敏测试表明:该材料在 210 $^{\circ}\text{C}$ 时对甲醛的响应值高达 52.5,选择性较好.浓度梯度测试也表明:该材料在高温下性能稳定,可用于实际生活中甲醛气体的检测.

1 实验部分

1.1 实验方法

将 0.384 g 锡酸钾和 0.48 g 尿素加入到 80 mL 乙醇与水的混合溶液中 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 2.5:5.5, 3.0:5.0, 3.5:4.5, 4.0:4.0$), 搅拌 30 min 后将溶液转移至 100 mL 反应釜中 190 $^{\circ}\text{C}$ 反应 15 h.反应后用乙醇和去离子水清洗所得产物并离心干燥.在本文中,按照 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 2.5:5.5, 3.0:5.0, 3.5:4.5, 4.0:4.0$ 所得的样品分别命名为 S-1, S-2, S-3, S-4.

1.2 气体传感器制造以及气敏测试过程

如图 1(a) 所示,测试所用的气敏元件为旁热式气体传感器.传感器制备工艺如下:将制备好的样品与松油醇在研钵中分别研磨以形成白色糊状

收稿日期:2019-01-11; 修订日期:2019-06-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61671284, U1704255)

通信作者:徐甲强(1963—),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士,博士生导师,主要从事无机固体化学与气体传感器的研究, E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

物,然后将这些膏体均匀地涂覆在气敏元件表面.将涂覆好的气敏元件放在马弗炉中 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥以加速松油醇的挥发并提高气体传感器的稳定性,随后将 Ni-Cr 合金线圈作为加热器插入气敏元件内以调节气体传感器的工作温度.最后,把涂覆好的气敏元件焊在六孔底座上并在 4.0 V 的加热电压下老化 7 d .通过 WS-30 A 气敏测量系统来测试材料的敏感性能,测试电路图如图 1(b) 所示,负载电阻 (R_L) 与气体传感器组成串联电路.图中, U_c 为电路电压; U_{out} 为输出电压,通过 U_{out} 的改变来反映传感器电阻 R_a 和 R_g 的变化; V_h 为加热电压.响应值 R 定义为: $R=R_a/R_g$ (还原性气体) 或 $R=R_g/R_a$ (氧化性气体), R_a 和 R_g 分别为空气和气体中的电阻.把气体传感器从接触(脱离)被测气体开始到总体阻值变化的 90% 所用时间定义为响应(恢复)时间^[8].

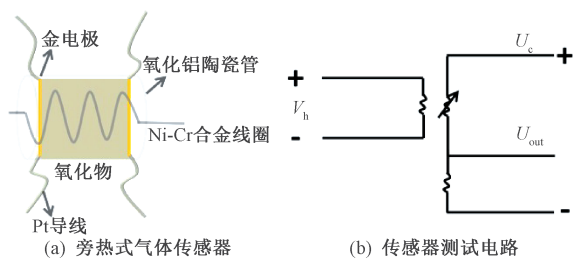


图 1 气敏元件及测试电路

Fig.1 Gas sensor and test circuit

2 分析与讨论

2.1 XRD 分析

合成样品的物相表征如图 2 所示.图中 4 种材料的主要衍射峰出现在 26.71° 、 33.51° 、 52.11° 和 65° 处,分别对应于金红石 SnO_2 (JCPDS, No.41~1445) 的 (110)、(101)、(211) 和 (112) 晶面^[9].有趣的是,合成 4 种材料所用的溶剂配比不同,产物组分却大致相同,这表明溶剂配比对产物组成的影响较小.

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 4 种材料的扫描电镜图 (SEM).图中, S-1 呈块状堆积模式且无固定形貌, S-2 为均一的球形结构,直径大约为 400 nm .继续改变反应的溶剂比得到 S-3 和 S-4,可以发现,两种材料的颗粒尺寸增大,且无序性增加.换句话说,乙醇与水配比的改变在很大程度上会影响产物的形貌.在乙醇的占比由小到大的过程中,样品的颗粒尺寸分布规律为大 \rightarrow 小 \rightarrow 大,而样品的均一性分布规律为低 \rightarrow 高 \rightarrow 低.故 S-2 材料形貌调控最为合适,形貌均一,颗粒

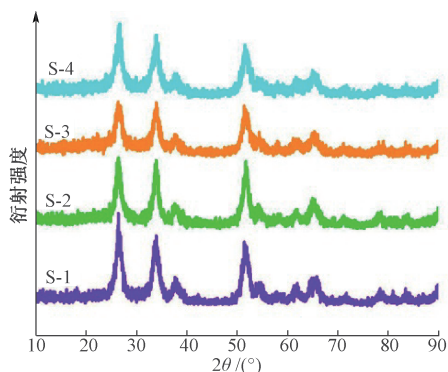


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples

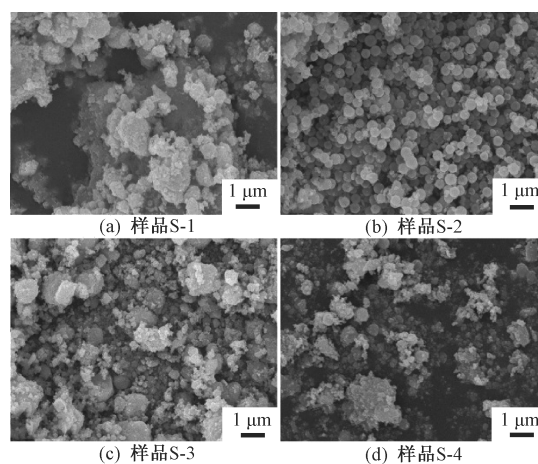


图 3 样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of samples

尺寸较小,有助于提高材料的气敏性能.

图 4 为 S-2 材料的高分辨透射电镜 (TEM) 表征图.由图 4(a) 可以看出, S-2 材料为均一的空心结构,壳层厚度大约为 70 nm .在图 4(b) 中, S-2 材料表面粗糙,且具有疏松多孔的三维结构,这种结构将有利于传感过程中的气体吸附,从而改善气敏性能^[10].

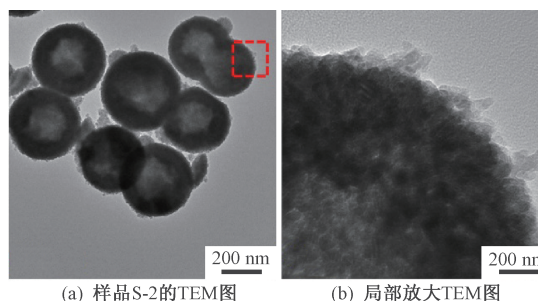


图 4 S-2 样品的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of S-2 sample

2.3 比表面积测试

图 5 为 S-2 材料的 N_2 吸脱附曲线和 BJH 孔径分布图.吸脱附曲线中滞后环的出现表明材料中有孔的存在.在 S-2 材料的孔径分布图中,主要

的峰位于 19.92 nm 处,表明材料中存在介孔结构.另外,计算出来的 S-2 材料的比表面积为 107.25 m²·g⁻¹,其数值远远大于一般的金属氧化物,这是由于材料的疏松多孔结构中存在大量的介孔,因此材料的比表面积较大,这也为传感过程中的气体接触提供了更多的表面.

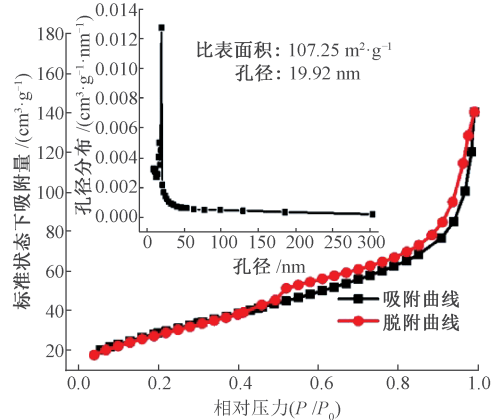


图 5 S-2 样品 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布
Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of S-2

2.4 气敏性能测试

图 6 为 4 种材料的工作温度与响应值的关系(检测气体为 50 mg/L 甲醛).从图 6 可以看出,传感器的响应值很大程度上取决于工作温度.在 210 ℃ 之前,传感器的响应值随着工作温度的增加而增大;在 210 ℃ 以后,响应值呈现降低的趋势.因此,在接下来的测试中将 4 种材料进行气敏测试的最佳工作温度确定为 210 ℃.

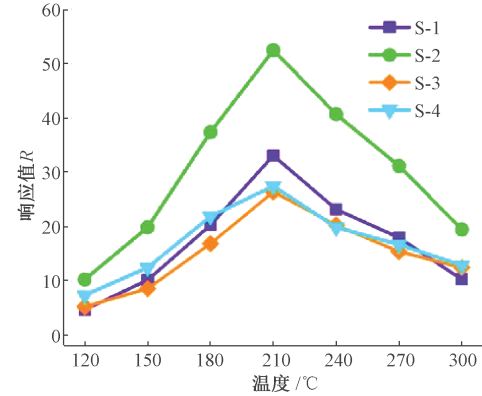


图 6 传感器在不同温度下对 50 mg/L 甲醛的响应值
Fig.6 Response of the sensors to 50 mg/L formaldehyde at different temperatures

S-1、S-2、S-3 和 S-4 4 种气体传感器对 1 ~ 50 mg/L 甲醛的响应如图 7 所示.可以看出,随着气体浓度的增加,传感器的响应值也在逐渐增大.其中,S-2 气体传感器对甲醛的响应值大约为其他传感器的 1.5~2.0 倍.当甲醛浓度低至 1 mg/L

时,S-2 传感器的响应值仍为 4.6.这一结果表明:S-2 气体传感器可以用于低浓度甲醛的定量检测.插图为 S-2 气体传感器响应值与甲醛浓度的函数曲线,响应值 R 和气体浓度 c 之间的关系如下:

$$R = 0.97c + 5.31. \tag{1}$$

从拟合曲线中可以发现:实验数据和理论曲线具有较好的一致性,相关系数 r^2 为 0.987 44.

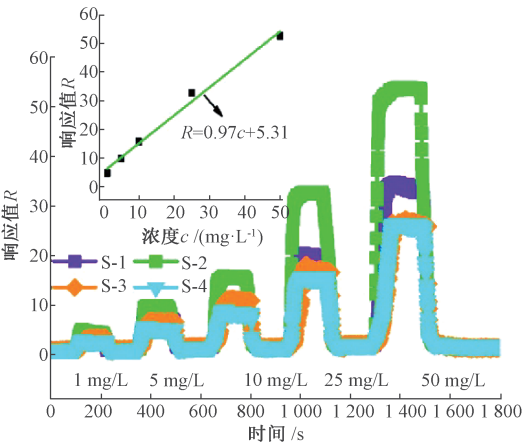


图 7 传感器在不同甲醛浓度下的动态响应和线性拟合图
Fig.7 Dynamic response and linear fit of the sensors at different formaldehyde concentrations

响应和恢复特性是用来评估气体传感器性能好坏的重要参数.图 8 给出了 S-2 气体传感器在 210 ℃ 时的响应-恢复曲线,对于 50 mg/L 甲醛来说,传感器的响应和恢复时间分别为 14 s 和 33 s.此种优异的响应-恢复特性是由于 S-2 材料的球形结构可以提供足够的活性表面,而且粗糙的球面和多孔结构具有良好的渗透性,这样有利于气体的快速吸附和扩散.

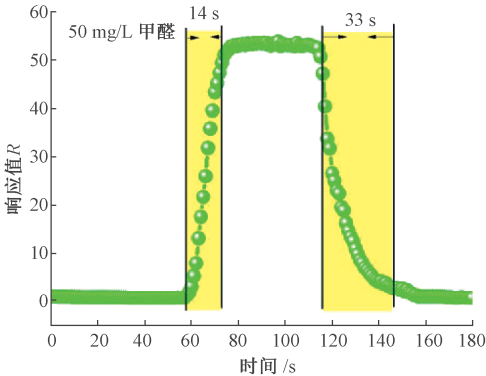


图 8 S-2 传感器在 210 ℃ 下的响应-恢复曲线
Fig.8 Response-recovery curve of S-2 sensor at 210 ℃

图 9 为 S-2 传感器在 210 ℃ 时对 50 mg/L 甲醇、苯、丙酮、甲醛、乙醇、硫化氢和氨水的响应值.从图中可以看出 S-2 传感器对甲醛有较高的响应,对其他气体响应值较低.其中,S-2 气体传感器

对甲醛的响应值为乙醇响应值的 1.6 倍,表明其对甲醛具有更好的选择性.对比其他文献可知,S-2 气体传感器具有响应值高、响应和恢复时间短、选择性好等优点,是一种潜在的甲醛检测敏感元件.

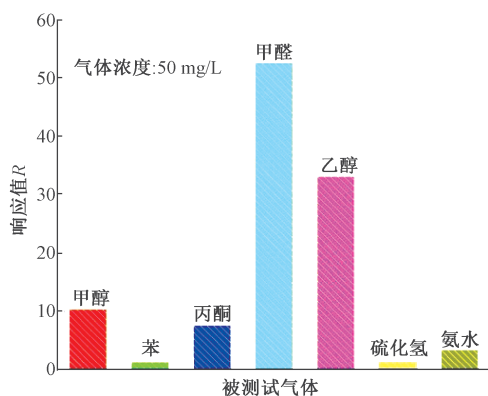


图 9 S-2 传感器在 210 °C 时对不同气体的响应值

Fig.9 Response of S-2 sensor to different gases at 210 °C

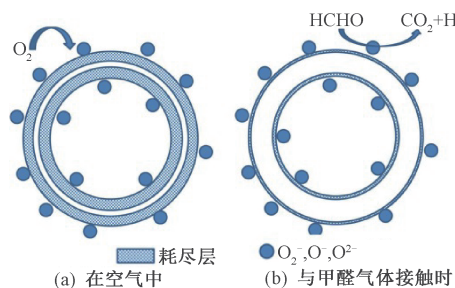
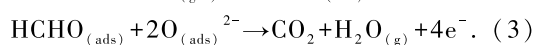
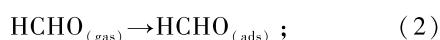


图 10 多孔 SnO₂ 空心球对甲醛的敏感机理

Fig.10 Sensitive mechanism of porous SnO₂ hollow spheres to formaldehyde

2.5 气体传感机理解释

SnO₂ 的气体传感机制属于表面控制型,气敏性能取决于检测气体与化学吸附氧相互作用引起的电阻变化.图 10(a) 为 SnO₂ 气体传感器暴露在空气中,氧气分子吸附在 SnO₂ 表面并通过捕获来自 SnO₂ 导带的电子形成化学吸附氧 (O₂²⁻, O⁻, O₂⁻).这种吸附过程降低了 SnO₂ 的电子浓度,并在其表面形成电子耗尽层,同时也意味着材料中载流子的减少,所以电阻增加,从而获得稳定的高电阻 R_s.如图 10(b) 所示,当 SnO₂ 气体传感器暴露于甲醛中时,甲醛分子和氧离子之间的氧化还原反应发生在敏感材料的表面,反应式如下:



这时,耗尽的电子又会被释放回到 SnO₂ 导带,导致表面耗尽层宽度的减小和 SnO₂ 传感器的电阻 (R_g) 降低.当甲醛脱离 SnO₂ 传感器后,氧气分子会重新吸附在 SnO₂ 表面,传感器可以恢复其

原有的高电阻,从而完成整个响应恢复过程.一般来说,材料的气敏性能与其表面的电子耗尽层厚度有关.当材料的晶粒尺寸与表面电子耗尽层厚度的 2 倍接近时,材料的气敏性能便会极大提高.对于空气气氛中的 SnO₂ 材料,它表面的电子耗尽层厚度约为 3 nm,而本文中 S-2 纳米材料平均晶粒尺寸约为 6.7 nm,该数值接近于空气气氛中电子耗尽层厚度的 2 倍,这意味着合成的 S-2 材料在与空气接触时几乎完全耗尽了电子,这样有助于提高化学吸附氧与甲醛分子之间的反应速率,从而产生较快的响应恢复特性.

3 结论

笔者采用一步溶剂热法合成了一系列 SnO₂ 纳米材料,并通过气敏测试来比较材料形貌对气敏性能的影响.测试结果表明:多孔和空心球状结构的存在提升了 SnO₂ 材料的气敏性能,该材料在 210 °C 下对 50 mg/L 甲醛的响应值为 52.5,且选择性较好,响应-恢复时间分别为 14 s 和 33 s,最低检测限为 20 μg/L.由此可知,多孔 SnO₂ 空心球材料是一种理想的可应用于甲醛检测的敏感材料.

参考文献:

- [1] 宣天美,孙健武,葛美英,等. 氧化铜掺杂氧化锌气敏材料的制备及气敏性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(2): 88-91.
- [2] DAS S, JAYARAMAN V. SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors[J]. Progress in materials science, 2014, 66: 112-255.
- [3] XU K, ZENG D, TIAN S, et al. Hierarchical porous SnO₂ topologically transferred from tin oxalate for fast response sensors to trace formaldehyde[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 190: 585-592.
- [4] 卢红霞,李雪雪,雷君,等. rGO/ZnSn(OH)₆ 复合材料的合成及其光催化性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(3): 1-5.
- [5] HUANG J, WANG L, GU C, et al. Preparation of hollow porous SnO₂ microcubes and their gas-sensing property[J]. Materials letters, 2014, 136(4): 371-374.
- [6] GU C, XU X, HUANG J, et al. Porous flower-like SnO₂ nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2012, 174: 31-38.
- [7] REN H, ZHAO W, WANG L, et al. Preparation of porous flower-like SnO₂ micro/nano structures and their enhanced gas sensing property[J]. Journal of al-

- loys and compounds, 2015, 653: 611–618.
- [8] MA N, SUEMATSU K, YUASA M, et al. Effect of water vapor on Pd-loaded SnO₂ nanoparticles gas sensor[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(10): 5863–5869.
- [9] LOU X W, WANG Y, YUAN C, et al. Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity [J]. Advanced materials, 2006, 18(17): 2325–2329.
- [10] GU F, YOU D, WANG Z, et al. Improvement of gas-sensing property by defect engineering in microwave-assisted synthesized 3D ZnO nanostructures [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 204: 342–350.

Synthesis of Porous SnO₂ Hollow Sphere Materials and Gas Sensing Properties of Formaldehyde

LI Na^{1,2}, XIANG Qun¹, CHENG Zhixuan¹, WANG Xiaohong¹, XU Jiaqiang¹

(1.Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2.Department of Fundamental Education, Shanghai Civil Aviation College, Shanghai 200232, China)

Abstract: In view of the current cumbersome preparation process and the low sensitivity to formaldehyde of gas sensing materials, this paper mainly prepared synthetic porous SnO₂ hollow sphere materials by using the ratio of ethanol to water to detect the low concentration formaldehyde. The structure and morphology of the materials were characterized by XRD, SEM and TEM. When the volume ratio of ethanol to water was 3.0:5.0, the prepared porous SnO₂ hollow spheres grew uniformly and with a diameter of about 400 nm. The gas sensitivity test results showed that the optimum operating temperature of SnO₂ hollow sphere material was 210 °C, the response value to 50 mg/L formaldehyde could reach 52.5, the response and recovery time were 14 s and 33 s, and the response value to other gases was lower. The material was also tested continuously in the range of formaldehyde concentration range of 1~50 mg/L, the lowest detection limit was calculated to be as low as 20 µg/L, indicating that it could be used for the detection of low concentration formaldehyde.

Key words: formaldehyde; hollow sphere; porous; SnO₂; gas sensor