

文章编号:1671-6833(2020)05-0015-06

石墨烯为载体的 Pd/SnO₂ 合成及其 CO 气敏性能研究

郭美圆, 曹晨璐, 曹春梅, 卢启芳, 詹自力, 高 健

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用沉淀法和超声浸渍法制备出不同石墨烯(G)载体量($G_{x\%}$)的二氧化锡(SnO₂)复合材料,并成功负载贵金属钯(Pd)得到 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} 复合材料。分析比较 Pd_{1.5%}/SnO₂ 纳米复合材料及其石墨烯载体量分别为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75% (质量分数)的 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} 复合材料对 CO 气敏性能。结果表明:石墨烯的加入在抑制 SnO₂ 纳米颗粒团聚的同时也提高了其均匀分散程度,从而提升 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} 对 CO 的灵敏度。其中, Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 对 CO 表现出更好的传感特性。在最佳工作温度 75 ℃下,该复合材料对 115 mg/m³ CO 的灵敏度值为 56.2,响应时间和恢复时间分别为 7 s 和 10 s,且当 CO 质量浓度降至 5.75 mg/m³ 时,该传感器仍对 CO 具有较好响应。

关键词: 二氧化锡;纳米颗粒;贵金属 Pd;石墨烯;CO 气体传感

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.05.021

0 引言

人类社会的快速发展,导致人们对能源的需求不断增加,随之而来的大气污染问题也日益突显。大气污染物种类繁多,其中一氧化碳(CO)是大气中分布最广、危害最大、产生量最多的主要污染物之一^[1]。CO 与人体血液中血红蛋白的结合能力是氧气结合能力的 240 倍,当 CO 进入血液循环系统后,会与氧气发生竞争作用,阻断血液中血红蛋白对氧气的运输,使人体组织细胞缺氧,损害中枢神经系统,危害人体健康^[2]。因此,开发稳定可靠、高灵敏度、高选择性的 CO 气体传感器,实现其对 CO 的有效监测成为人们所关注的热点。

SnO₂ 是一种禁带宽度为 3.6 eV 的 n 型金属氧化物半导体材料^[3],而 SnO₂ 晶体一般都存在着大量氧空位结构,如点缺陷、表面态、晶界等。由于金属氧化物 SnO₂ 具有高表面活性、特殊的晶体结构和吸附特性,故其作为功能性材料被广泛应用于锂离子电池^[4]、气体传感器^[5]、催化反应^[6]和太阳能电池^[7]等领域。

为进一步改进 SnO₂ 材料的气体传感性能,研究者们将 Pd^[8]、Pt^[9]、Au^[10]、Ag^[11] 等金属物种引

入到 SnO₂ 半导体中并修饰其表面,这有利于载流子的释放和传输,促进吸附氧与电子之间或目标气体之间的反应,促进气体吸附,加快反应速率,提升其气敏性能。

虽然金属杂原子的引入可提升气敏材料的灵敏度,但其对目标气体的响应恢复速度仍需改进。近年来,石墨烯作为一种新型碳材料,因其具有超高的载流子迁移率^[12]、高热导率、高强度和良好柔韧性^[13]等优异的理化性能,备受人们关注。将其引入金属氧化物半导体气敏材料体系形成金属氧化物/石墨烯复合材料,是一种改善传感特性的有效方法^[14]。Cao 等^[15]采用原位固相化学反应,在室温下制备出纳米二氧化锡/石墨烯复合材料,结果表明,石墨烯负载的金属氧化物复合材料拥有更大比表面积和良好电子特性,使其对目标气体的气敏性能有所提升。

结合金属氧化物 SnO₂ 和石墨烯材料各自所具有的优势,笔者合成出含石墨烯载体的二氧化锡金属氧化物纳米复合材料,并负载贵金属 Pd,获得不同石墨烯载体量的复合材料。研究该金属氧化物复合材料对 CO 气体的气敏性能并探讨其气敏传感过程。

收稿日期:2019-12-02;修订日期:2020-06-10

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21808211);河南省自然科学基金项目(162300410256)

通信作者:高健(1980—),男,辽宁辽阳人,郑州大学讲师,博士,主要从事新型气敏材料制备、开发及其动态原位传感过程研究,E-mail:gaojian@zzu.edu.cn。

1 实验

1.1 试剂与仪器

五水四氯化锡(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氨水(质量分数 25%,国药集团化学试剂有限公司);氯化钯(质量分数 99%,Adamas 试剂有限公司);石墨烯(质量分数 99%,上海麦克林生化科技有限公司);一氧化碳(质量分数 99.99%,郑州泽中科技有限公司)。所有样品使用前均无进一步提纯处理。

D8-ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克公司);Tallos F200S 透射电子显微镜(美国 FEI 公司);LabRAM HR Evolution 型激光拉曼光谱仪(法国 HORIBA 公司);X 射线光电子能谱仪(德国 SPECS 公司);WS-30A 气敏元件测试仪(郑州炜盛电子科技有限公司)。

1.2 复合材料 SnO_2/G 的制备

将五水四氯化锡溶于去离子水中形成溶液,搅拌过程中滴加氨水,调节 pH 值至 8,生成白色沉淀,继续搅拌 2 h。用水和乙醇交替离心洗涤,120 °C 下干燥 20 h,得到白色晶体。研磨至粉末后,于 350 °C 下煅烧 4 h,得到 SnO_2 粉末。

将载体量(质量分数)分别为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75% 的石墨烯分别溶于乙醇后,进行超声处理;之后再加入上述所制备的 SnO_2 ,超声、干燥并在氮气气氛下 350 °C 焙烧 30 min,各自得到 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.1\%}$ 、 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 、 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.5\%}$ 、 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.75\%}$ 样品。

1.3 复合材料 $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{G}$ 的制备

配置一定质量浓度的氯化钯乙醇溶液,加入 $\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 中,超声 1 h 后,用乙醇和水交替离心洗涤,60 °C 干燥,在氮气气氛 350 °C 下煅烧 30 min,分别得到 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.1\%}$ 、 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 、 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.5\%}$ 、 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.75\%}$ 复合材料样品。

1.4 传感器制备与测试

将 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料与水混合研磨至糊状,均匀涂覆在带有金电极的氧化铝陶瓷管外表面。自然晾干后,将镍-铬合金线圈穿过陶瓷管,一同焊接在六角基座上;将制作完成的传感器在 200 °C 下老化 10 h。以半导体传感器的灵敏度 R 大小来判断传感响应的高低,其定义为气体传感器在大气中保持稳定的初始阻值 R_a 与在目标气体中达到稳定后的阻值 R_g 两者的比值,即, $R = R_a/R_g$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2$ 和不同石墨烯载体量的 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料的 XRD 谱图。从图 1 中可以看出,不同石墨烯载体量的 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料样品的所有衍射峰位置与金红石结构 SnO_2 标准谱图(JCPDS No. 41-1445)中的衍射峰位置相吻合,且在谱图中并未出现明显的杂质衍射峰,这说明所得到的材料是具有金红石结构的 SnO_2 金属氧化物且石墨烯的加入并未对 SnO_2 的晶体结构造成影响。此外,所合成的 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料中并没有出现石墨烯的特征衍射峰,这可能是由于石墨烯结晶度较低,导致其衍射峰强度较弱,难以检测到^[14]。

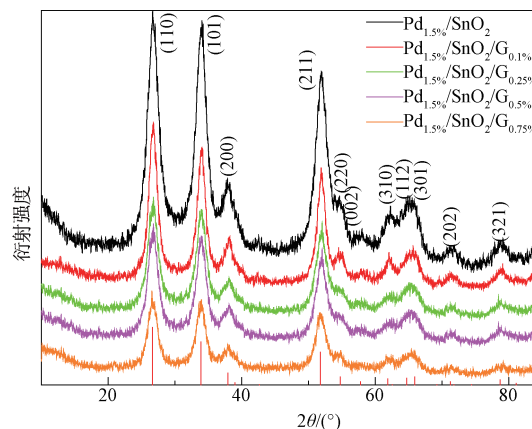


图 1 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2$ 与 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of the as-prepared Pd doped SnO_2 and graphene doped hybrids

图 2 为所制备的 SnO_2 、 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 和 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料的 TEM 图。从图 2(a) 可看出,金属氧化物 SnO_2 粒径为 6~10 nm;而从内插图中可清晰观察到 SnO_2 的晶格条纹,其晶面间距为 0.273 nm 和 0.331 nm,分别对应于 SnO_2 的 (101) 晶面和 (110) 晶面。图 2(b) 则表明 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 样品中石墨烯的加入有利于降低 SnO_2 小颗粒间的团聚程度,使其以更小颗粒尺寸均匀分散在石墨烯片层上,提高了 SnO_2 颗粒的分散性。图 2(c) 为 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 的 TEM 图,与未负载贵金属 Pd 的 $\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料相比,经负载贵金属 Pd 处理后,石墨烯片层上出现许多纳米小颗粒(粒径为 1~2 nm),这说明贵金属 Pd 被均匀分散在石墨烯片层上的同时,部分贵金属 Pd 则被负载在 SnO_2 纳米颗粒上。

图 3 为 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料的 EDS

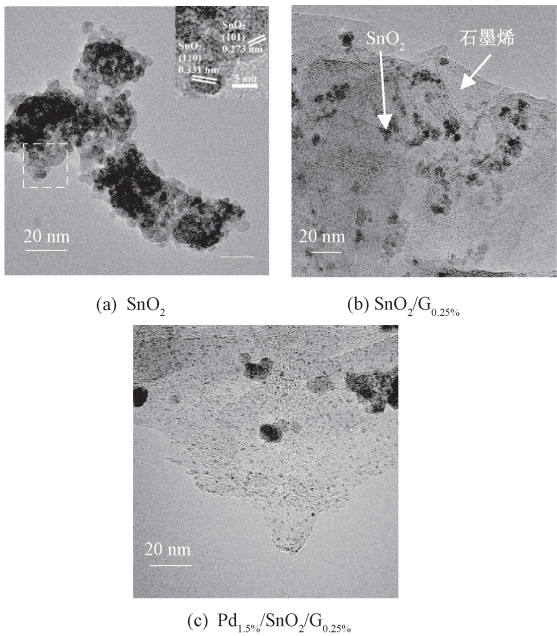


图 2 SnO₂、SnO₂/G_{0.25%}、Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 材料的 TEM 图

Figure 2 TEM images of the SnO₂, SnO₂/G_{0.25%} composite and Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} composite

元素扫描图。从图片中可看到,该样品主要存在 Pd、Sn、O、C 4 种元素,其中 Pd 元素与 Sn 元素及 C 元素的分布位置上均有重合,这表明金属 Pd 原子已被均匀分散在 SnO₂ 及石墨烯表面上。

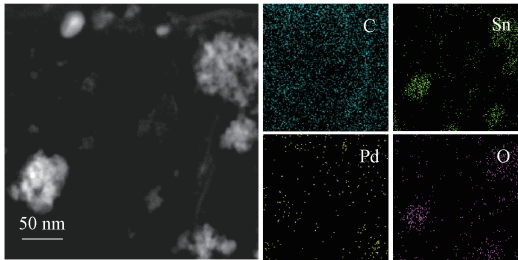


图 3 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料的元素扫描图

Figure 3 EDS mapping images of Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}

图 4 为所制备的 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料的 XPS 谱图。以污染碳结合能(C1 s = 284.6 eV)进行校正。从图 4(a)中可看出,495.6 eV、487.2 eV 处的峰分别对应于 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料的 Sn 3d_{3/2}和 Sn 3d_{5/2}。经计算可得两个峰的结合能差值为 8.4 eV,与 Sn⁴⁺的结合能差值完全相同,这说明 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料中锡原子主要以 SnO₂ 形式存在。

从图 4(b)可以看出,经对 O 1s 光谱进行拟合处理可分别得到 530.9 eV、531.4 eV 及 532.2 eV 3 个拟合峰。其中 530.9 eV 处的 XPS 拟合峰可归属为典型的晶格氧(O_L)特征峰,531.4 eV 处

的 XPS 拟合峰可归属为氧空位(O_V)特征峰,而 532.2 eV 处的 XPS 拟合峰则可归属为化学吸附氧(O_C)特征峰(如 O₂⁻ 和 O⁻ 离子)。这说明,氧元素主要以上述 3 种形式存在于 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料中,其中,表面吸附氧与目标气体间可相互作用并发生氧化反应,而氧空位则能够起到为目标气体分子提供吸附位点的作用。

而从图 4(c)则可看出,经对 Pd 3d 光谱进行拟合处理得到 335.3 eV、336.2 eV、340.4 eV 和 341.4 eV 4 个拟合峰,可分别归属为 Pd⁰ 和 Pd²⁺ 的 3d_{5/2}和 3d_{3/2} 特征峰^[16],由此可知,Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料中,金属 Pd 原子的主要存在形式为 Pd²⁺ 和 Pd⁰ 且 Pd⁰ 与 Pd²⁺ 相对原子数比为 1.11:1。

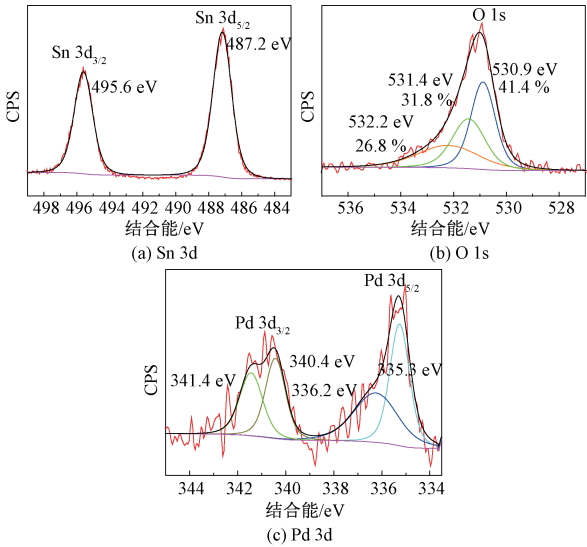


图 4 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 的 X 射线光电子能谱图

Figure 4 XPS spectra of the Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}

表 1 为 Pd_{1.5%}/SnO₂ 与以石墨烯为载体的 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料中 O 原子相对含量的比较。实验结果表明,Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料的 O_L 原子含量相较于 Pd_{1.5%}/SnO₂ 有明显下降,且 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料具有更多的 O_C 含量。这说明石墨烯的加入可使 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 复合材料的化学吸附氧原子数明显增加,也意味着该复合材料对于目标气体的吸附位点数量有所增多。

表 1 Pd_{1.5%}/SnO₂ 和 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} 的 O 1s XPS 峰含量拟合结果

Table 1 Fitting results of O 1s XPS spectra of Pd _{1.5%} /SnO ₂ and Pd _{1.5%} /SnO ₂ /G _{0.25%} %			
样品	O _L 相对含量	O _V 相对含量	O _C 相对含量
Pd _{1.5%} /SnO ₂	46.5	40.4	13.1
Pd _{1.5%} /SnO ₂ /G _{0.25%}	41.4	31.8	26.8

2.2 气敏性能结果分析

以所制备的不同石墨烯载体量的 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料作为气敏材料,测试并比较不同样品对 115 mg/m^3 CO 气体的气敏性能(如图 5 所示)。结果表明,在 60°C 下, $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 对一氧化碳气体的响应程度最高,其灵敏度值为 64.6,而对于石墨烯载体量(质量分数)为 0%、0.1%、0.5%、0.75% 的气体传感器,其对 CO 的灵敏度值分别为 43.6、43.8、13.2、12.3。这说明石墨烯载体量较少时,石墨烯对于 Pd/SnO₂ 半导体金属氧化物材料的分散作用有限,使得该气体传感器对 CO 气体的灵敏度值与未加入石墨烯的 Pd/SnO₂ 材料对 CO 的气敏传感性能相当。而当石墨烯载体量超过 0.25% 时, $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{x\%}$ 复合材料对于 CO 的传感性能则随石墨烯载体量的增加而明显下降,这可能是由于石墨烯载体量的增加会使其单位面积内所含 Pd/SnO₂ 量降低,导致活性位数量大幅减少,使得样品对 CO 的气敏传感性能变差。因此,当石墨烯载体量为 0.25% 时, $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 对于 CO 气体的响应最大。

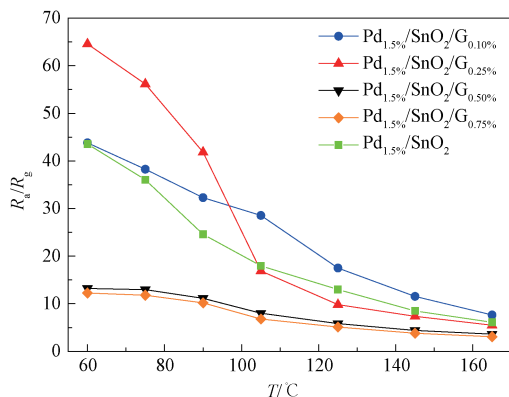


图 5 $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{G}$ 传感器在不同温度下对 115 mg/m^3 CO 的灵敏度

Figure 5 Responses of $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{G}$ sensors to 115 mg/m^3 CO at different working temperature

图 6 为 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料在不同工作温度下对 115 mg/m^3 CO 的响应恢复性能。结果表明,随着工作温度升高, $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 对 CO 的响应/恢复时间逐渐缩短,且当工作温度高于 75°C 时,其响应/恢复时间均可以控制在 10 s 以内,显示出该复合材料对 CO 具有较好的响应恢复特性。其原因可能是工作温度较高情况下,CO 气体分子扩散速度加快,使得 CO 小分子与复合材料上的活性位点相互接触几率增加,提高氧化反应发生的速度;而当工作温度过低,则不

利于 CO 气体分子扩散,使复合材料活性位上发生吸附及氧化反应过程的速度减慢,从而造成响应/恢复时间延长。故 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 对 CO 响应的最低工作温度定为 75°C 。

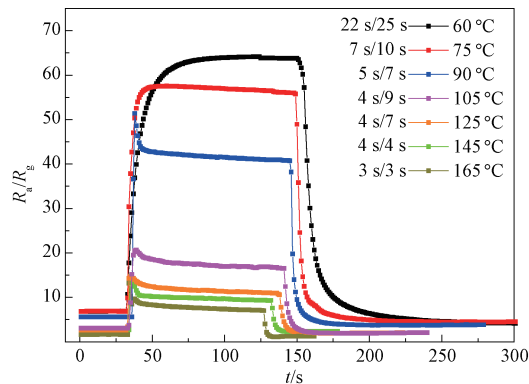


图 6 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 传感器对于 115 mg/m^3 CO 在不同工作温度下的响应恢复曲线

Figure 6 Response and recover curves of $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ sensor to 115 mg/m^3 CO at different working temperature

图 7 为 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料对不同浓度 CO 的响应恢复曲线。从图中可看出,在工作温度 75°C 下, $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 对 $5.75 \sim 115 \text{ mg/m}^3$ 内的 CO 气体均有气敏传感性能,且当 CO 气体质量浓度降至 5.75 mg/m^3 时,样品对 CO 气体仍然具有较好的响应恢复特性,响应时间和恢复时间分别为 27 s 和 54 s。

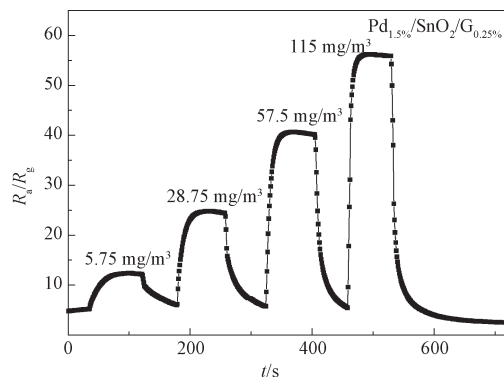


图 7 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 传感器在 75°C $5.75 \sim 115 \text{ mg/m}^3$ CO 气体中的连续动态响应恢复曲线

Figure 7 The dynamic response and recover curves of the $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ sensor when exposed to CO with increasing concentration at 75°C .

图 8 为 $\text{Pd}_{1.5\%}/\text{SnO}_2/\text{G}_{0.25\%}$ 复合材料在工作温度 (75°C) 下对不同组分气体的气敏选择性能。测试结果表明,该复合材料虽对丙酮、甲苯和氢气均有气敏响应但其灵敏度值相对较低;而对 CO 和乙醇的灵敏度值则均超过 20,尤其是对 CO 的

响应程度更高,灵敏度值达到56。这说明Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}复合材料对CO气体具有更好的单一选择性和气敏响应性能。

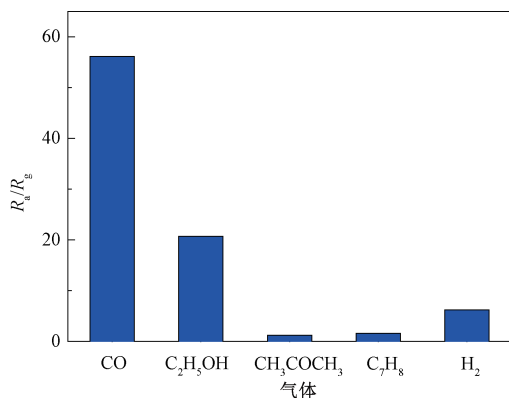


图8 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}传感器在75 °C下

对于115 mg/m³的不同气体的灵敏度

Figure 8 Response of the Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}

sensor to 115 mg/m³ of various test gases at 75 °C

图9为Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}复合材料在75 °C下连续6次暴露于115 mg/m³ CO气氛中得到的响应恢复曲线。由图可知,该样品经6次连续测试的响应恢复曲线基本一致,这表明所制备的Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}复合材料具有良好的重复使用性。

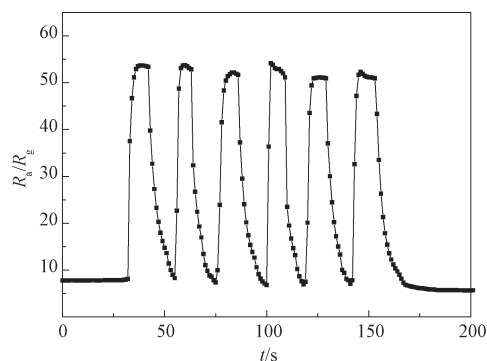


图9 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}传感器在

75 °C下对115 mg/m³ CO的重复性

Figure 9 The repeatability of the Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}

sensor to 115 mg/m³ CO at 75 °C

图10为75 °C下不同环境湿度对Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}复合材料传感性能的影响。当环境湿度小于60%时,随着环境湿度增加,样品对115 mg/m³ CO的灵敏度略有下降,但下降幅度较小;但当环境湿度大于60%时,随环境湿度进一步增加,样品对CO的灵敏度则显著降低且下降速度较快;当环境湿度为90%时,样品对CO的灵敏度降至最初的27%。这可能是由于当环境湿度较大时,环境中的水分子与一氧化碳分子在气

敏材料表面发生竞争吸附,导致CO分子在气敏材料表面的吸附量减少,使其对CO的灵敏度降低。

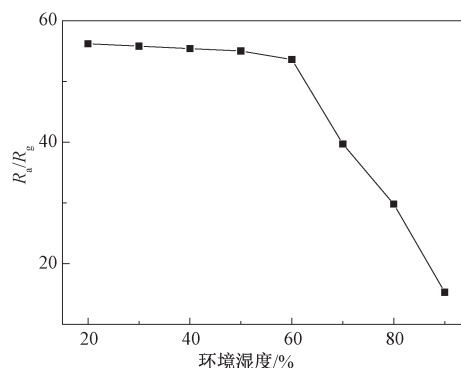


图10 Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}传感器在75 °C下对

115 mg/m³ CO的灵敏度随环境湿度变化的曲线

Figure 10 The response of the Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}

sensor to 115 mg/m³ CO at 75 °C in different ambient relative humidity

2.3 CO气敏机理分析

就以石墨烯为载体的Pd/SnO₂/G复合纳米材料而言,该复合材料中作为n型半导体的金属氧化物SnO₂可吸附空气中的氧气分子,形成电子耗尽层,氧气分子从SnO₂导带夺取电子变为氧负离子,从而容易与目标气体CO发生氧化反应。由于石墨烯具有较大的比表面积,可减少SnO₂颗粒的团聚现象,使得SnO₂能够在其表面分散得更为均匀,有利于更多SnO₂活性面的暴露。当接触到CO时,气体分子首先吸附到SnO₂表面,气体分子、石墨烯、SnO₂之间会产生电子转移,使得载流子浓度发生变化,从而降低了复合材料的电阻。石墨烯本身优异的电学特性,加快了电子从贵金属Pd、SnO₂向CO气体分子转移的速度。这种电子转移使复合材料的载流子浓度增加,电阻下降,气敏性提升。

3 结论

笔者成功合成SnO₂/G的复合材料,并负载贵金属Pd,制备出纳米复合材料Pd/SnO₂/G。石墨烯的加入可明显提高纳米复合材料Pd/SnO₂/G对CO的气敏响应性能。Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}纳米复合材料对115 mg/m³ CO的灵敏度值高于其他石墨烯载体量的Pd/SnO₂/G复合材料。在最佳工作温度(75 °C)条件下,当CO质量浓度降至5.75 mg/m³时,Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%}纳米复合材料对CO仍具有响应。

参考文献:

- [1] 付永春. SnO₂ 基 CO 传感器的研究进展[J]. 湛江师范学院学报, 2010, 31(3): 53-60.
- [2] BLUMENTHAL I. Carbon monoxide poisoning [J]. Journal of the royal society of medicine, 2001, 94(6): 270-272.
- [3] KOROTCENKOV G, BRINZARI V, BORIS Y, et al. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis [J]. Thin solid films, 2003, 436(1): 119-126.
- [4] 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.
- [5] MANJULA P, BOPPELLA R, MANORAMA S V. A facile and green approach for the controlled synthesis of porous SnO₂ nanospheres: application as an efficient photocatalyst and an excellent gas sensing material[J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(11): 6252-6260.
- [6] KOWAL A, LI M, SHAO M, et al. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂ [J]. Nature materials, 2009, 8(4): 325-330.
- [7] FUJIHARA S, MAEDA T, OHGI H, et al. Hydrothermal routes to prepare nanocrystalline mesoporous SnO₂ having high thermal stability [J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2004, 20(15): 6476-6481.
- [8] ZHUKOVA A A, RUMYANTSEVA M N, ZAYTSEV V B, et al. Pd nanoparticles on SnO₂(Sb) whiskers; aggregation and reactivity in CO detection [J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 565: 6-10.
- [9] KIM J H, KIM S S. Realization of ppb-Scale toluene-sensing abilities with Pt-functionalized SnO₂-ZnO core-shell nanowires [J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(31): 17199-17208.
- [10] ZHOU X, SHEN Q, YUAN K D, et al. Unraveling charge state of supported Au single-atoms during CO oxidation [J]. Journal of the american chemical society, 2018, 140(2): 554-557.
- [11] KOLHE P S, KOINKAR P M, MAITI N, et al. Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties [J]. Physica B: condensed matter, 2017, 524: 90-96.
- [12] ALLEN M J, TUNG V C, KANER R B. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. Chemical reviews, 2010, 110(1): 132-145.
- [13] LIN R M. Nanoscale vibration characterization of multi-layered graphene sheets embedded in an elastic medium [J]. Computational materials science, 2012, 53(1): 44-52.
- [14] 叶宗标, 郑伟健, 太惠玲, 等. 石墨烯-氧化钛复合氨敏感材料的制备与特性研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4): 49-52.
- [15] CAO Y L, LI Y Z, JIA D Z, et al. Solid-state synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite for photocatalysis and formaldehyde gas sensing [J]. RSC advances, 2014, 4(86): 46179-46186.
- [16] SÁ J, MONTERO J, DUNCAN E, et al. Bi modified Pd/SnO₂ catalysts for water denitration [J]. Applied catalysis B: environmental, 2007, 73(1/2): 98-105.

Synthesis of Pd Doped SnO₂/Graphene Composites and Its Gas Sensing Properties to CO

GUO Meiyuan, CAO Chenlu, CAO Chunmei, LU Qifang, ZHAN Zili, GAO Jian

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: SnO₂ nanoparticles doped with different amounts of graphene were prepared by precipitation and ultrasonic impregnation methods. Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} composites were obtained by doping Pd using the impregnation method. The CO sensing properties of Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} nanocomposites doped with graphene at different ratio of 0.1%, 0.25%, 0.5% and 0.75% (mass fraction) were studied. The results showed that graphene could improve the sensitivity of Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{x%} to CO by reducing the agglomeration and enhancing the dispersion of SnO₂ nanoparticles. So Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} had the excellent CO sensing properties. The optimum operating temperature was 75 °C. When the CO concentration was 115 mg/m³, the gas response could reach 56.2 and response, recovery time was 7 s and 10 s, respectively. The sample Pd_{1.5%}/SnO₂/G_{0.25%} still had gas-sensing performance when the CO concentration was only 5.75 mg/m³.

Key words: SnO₂; nanoparticles; noble metal Pd; graphene; CO sensor