

文章编号:1674 - 2869(2016)06 - 0538 - 06

氧化铟纳米纤维的制备及其甲醛气敏性能

黄 峰^{1,2},舒绍明^{1,2},刘翎玥^{1,2},刘善堂^{1,2*}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074;
2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

摘要:采用静电纺丝法和随后的热处理过程制备了新颖的氧化铟纳米纤维材料。利用扫描电子显微镜,透射电子显微镜,X射线衍射等表征手段对该材料形貌和晶体结构进行表征。结果表明,所得到的纳米纤维材料的直径约为250 nm~300 nm。这些纳米纤维由氧化铟纳米颗粒组成,而且其颗粒尺寸均一。将这种纳米纤维材料制备成气敏传感器,研究表明基于该敏感材料的传感器对甲醛具有优异的气敏性能。氧化铟纳米纤维传感器具有较低的最佳工作温度200 °C,并且对低体积浓度为百万分之五的甲醛气体具有2.1的灵敏度响应值。在探讨甲醛的气敏机理的过程中,认为氧化铟纳米纤维的一维结构、甲醛的高还原性及敏感材料表面吸附氧促使了该材料对甲醛的优异的气敏性能。此外,通过对传感器的选择性及稳定性测试,传感器对甲醛具有非常好的选择性和稳定性,这为制备高性能的甲醛传感器开拓了一种优异的气敏材料。

关键词:纳米纤维;氧化铟;甲醛气敏传感器;气敏性能;选择性

中图分类号:TQ132.4;R318.08 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.06.005

Fabrication of In₂O₃ Nanofibers and Their Formaldehyde Sensing Properties

HUANG Feng^{1,2}, SHU Shaoming^{1,2}, LIU Lingyue^{1,2}, LIU Shantang^{1,2*}

1.School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education , Wuhan 430074, China

Abstract: The novel In₂O₃ nanofibers were prepared via electrospinning method combined with a subsequent thermal process. The morphology and crystalline of the as-prepared products were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results indicate that these nanofibers have diameters in the ranges of 250 nm–300 nm and are composed of numerous tiny In₂O₃ nanoparticles with good uniform size. The In₂O₃ nanofibers-based sensor has excellent sensing properties towards formaldehyde. The results demonstrate that the optimum working temperature of In₂O₃ nanofibers-based sensor is 200 °C and it exhibits a response of 2.1 to 5 percent per million formaldehyde. After investigating the sensing mechanism of the sensor, the great sensing properties of the sensor can be attributed to the one-dimensional structure of nanofiber, the reduction properties of formaldehyde and the surface adsorption oxygen of the material. Moreover, the sensor based on In₂O₃nanofibers displays good stability and selectivity to formaldehyde, which brings a promising future for designing superior formaldehyde gas sensors.

Keywords: nanofibers; In₂O₃; formaldehyde gas sensor; sensing properties; selectivity

1 引 言

近年来,室内空气质量问题已成为人们关注

的重点之一,尤其是一些新修的建筑和家居的装修材料里都含有一定浓度的甲醛,如果长期处在高浓度甲醛的空间里,容易使人头晕恶心,更严重

收稿日期:2016-04-16

基金项目:国家自然科学基金(21471120)

作者简介:黄 峰,硕士研究生. E-mail:793852762@qq.com

*通讯作者:刘善堂,博士,教授. E-mail: stliu@wit.edu.cn

的是,甲醛是危险的致癌物质,已经被世界卫生组织列为主要的室内污染物,对我们的健康有着很大的危害,因此研发高性能的甲醛传感器具有重大意义^[1].

金属氧化物半导体材料作为气敏传感器的敏感材料具有反应灵敏、稳定性好、廉价等优良的特点,其中氧化铟(In_2O_3)是一种典型的N型宽禁带(3.55 eV~3.75 eV)金属氧化物半导体材料.在气敏传感领域, In_2O_3 作为敏感材料可用于检测CO^[2-3]、H₂S^[4]、CH₃CH₂OH^[5]、HCHO^[6-7]、NO₂^[8]等气体,检测的原理主要是基于目标气体和吸附氧在敏感材料表面的化学反应从而导致材料的电阻率发生了变化^[9].近年来,尽管有关 In_2O_3 气敏传感器的研究已经取得了一定的成就,但研制高灵敏度,良好选择性,低检测限的 In_2O_3 气敏传感器仍然具有挑战性.一维纳米结构材料因为具备高比表面积和高效的电子传输率的特性,在气敏传感器领域备受重视.而静电纺丝法作为一种廉价,简单和高效的制备一维纳米材料而成为近些年来的热点^[10-11].因此,本研究采用了静电纺丝法合成了 In_2O_3 纳米纤维材料,并探究了基于纤维材料的传感器对甲醛的气敏性能.

2 实验部分

2.1 实验试剂

所有的实验试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯(AR).

2.2 实验方法

2.2.1 材料的制备 将0.5 g的 $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 溶解于4.4 g乙醇和4.4 g N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,在磁力搅拌器下搅拌30 min.然后加入0.8 g的聚乙烯吡咯烷酮于该溶液中搅拌8 h,得到了澄清透明的电纺前驱液.将电纺前驱液转移到10 mL的电纺注射器中,在电压为15 kV,板间的距离为16 cm,注射器的推进速度为0.6 mL/h的电纺条件下进行电纺丝,得到了复合的纤维产品,并将该纤维产品在80 °C的恒温干燥箱中干燥12 h.最后,以2 (°)/min的升温速率在600 °C下焙烧3 h以除去有机成分得到黄色目标 In_2O_3 纤维形貌的产物.

2.2.2 材料的表征 所制备材料的形貌采用日本生产的JSM-5510LV型SEM和JEM-2010型TEM进行表征,SEM的加速电压范围为0.5 kV~30 kV,表征前为确保样品的导电性能,样品需进行喷金处理.晶体分析采用德国BRUKER公司D8 Advance X射线粉末衍射仪,测定条件:Cu靶 $K\alpha$ 射线,波长

$\lambda=0.15405\text{ nm}$,扫描范围20°~80°,扫描速率为2 (°)/min.

2.2.3 传感器的制备和气敏测试 取少量所制备的材料于一定量的无水乙醇中,用玛瑙研钵中研磨以制成敏感材料的浆液.将磨好的浆液均匀涂覆在金叉指电极片上,再将涂好的片置于干燥箱中在80 °C下干燥6 h,将制备好的传感器在300 °C下加热老化5 h,最后将芯片在5 V电压通电下老化2 d.采用CGS-1TP智能测试系统对材料进行测试,传感器的灵敏度定义为 $S = R_g/R_a$ (对于氧化性气体),其中 R_a 和 R_g 分别定义为传感器在空气中的电阻和在待测气体中的电阻.响应恢复时间分别定义为从接触目标气体到气敏元件响应后且电阻达到稳定值(R_g)的90%和脱离目标气体开始到气敏元件的电阻恢复到原有电阻(R_a)的90%时所需的这段时间.

3 结果与讨论

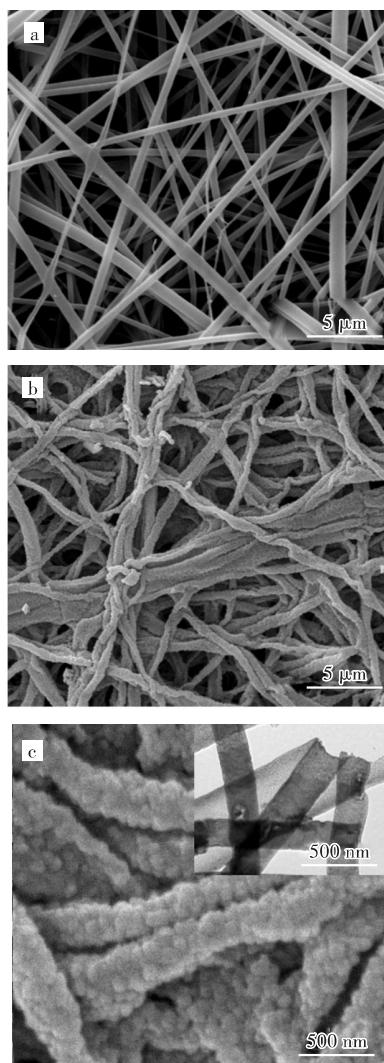
3.1 材料的表征结果讨论

3.1.1 材料的形貌表征 图1是焙烧前后的 In_2O_3 纤维材料的SEM图,从图中可以看出焙烧前的复合纤维材料的表面比较光滑,其直径为400 nm~600 nm,然而在 In_2O_3 复合材料焙烧后,有机组分已经分解氧化, In^{3+} 被氧化变成了 In_2O_3 纳米颗粒, In_2O_3 纤维的直径也变小了.在整个过程中,有机成分起到了模板剂的作用,这些 In_2O_3 纳米颗粒团聚在一起仍然保持着纳米纤维的形貌,但表面也因此而变得粗糙.图1(c)是焙烧后产品的高倍SEM图,可以很清晰的看到这些氧化铟颗粒,而该图的插图是 In_2O_3 纳米纤维的TEM图,从中可以看出其平均直径约为300 nm.

3.1.2 材料的组成 图2为 In_2O_3 纳米纤维的X射线衍射图,图中可以清楚地看到所有的 In_2O_3 衍射峰都可以与立方晶体结构的 In_2O_3 标准图谱(JCPDS No. 06~0461)衍射峰吻合,没有任何其它的杂质峰,说明了该样品纯度高和结晶度好.此外,用谢乐公式($D=0.89\lambda/\beta \cos\theta$)进一步地估算了 In_2O_3 产物的晶粒大小约为18.4 nm.

3.2 甲醛的气敏研究

为了研究基于 In_2O_3 纳米纤维材料传感器对甲醛的最佳工作温度,我们标定了万分之一甲醛浓度,做了100 °C~300 °C温度范围内的测试,从图中可以看出,随着温度的上升,材料的灵敏度变大,达到某一温度的时候,继续升高温度,灵敏度开始下降.由图3(a)可知,当工作温度为200 °C时,该

图1 焙烧前后 In_2O_3 纳米纤维的SEM图

(a) 焙烧前, (b) 焙烧后, (c) 焙烧后的高倍图(插图为焙烧后 In_2O_3 纳米纤维的TEM图)

Fig. 1 SEM images of as-synthesized In_2O_3 nanofibers (a) before calcination, (b) after calcination, (c) enlarged In_2O_3 nanofibers after calcination, and the inset in (c) is TEM image of In_2O_3 nanofibers after calcination

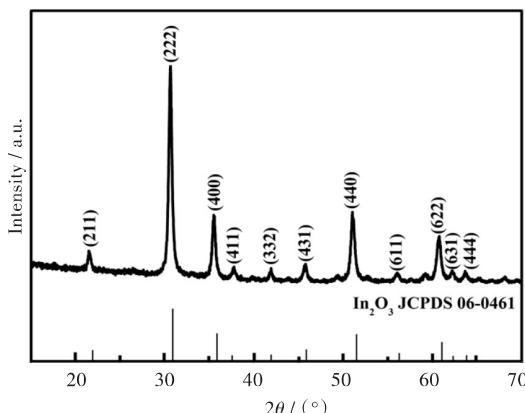
图2 制备的 In_2O_3 纳米纤维的XRD图

Fig. 2 XRD pattern of as-prepared In_2O_3 nanofibers

In_2O_3 传感器对万分之一甲醛的灵敏度最大,因此,该温度为传感器的最佳工作温度。在此最佳工作温度的条件下我们对一定浓度梯度的甲醛做了气敏测试,如图3(b)所示, In_2O_3 传感器对百万分之五甲醛的灵敏度达到了2.1,这显然已经达到了室内检测微量甲醛气体的标准。随着浓度的增加,传感器对甲醛的灵敏度也逐渐变大。

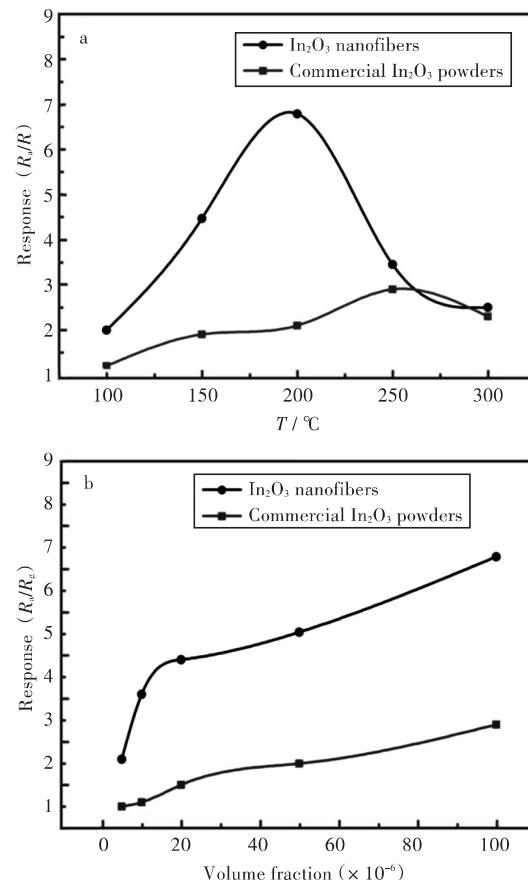
图3 In_2O_3 纳米纤维传感器(a)在不同操作温度下对体积分数 100×10^{-6} HCHO的响应和(b)在 200°C 下对不同体积分数HCHO的响应

Fig. 3 Responses of the In_2O_3 gas sensor to (a) volume fraction of 100×10^{-6} HCHO at different operating temperatures and to (b) different HCHO volume fractions at 200°C

选择性是衡量一个传感器优劣的另一个重要指标,为了研究该传感器的选择性,在相同气体浓度(体积比为万分之一)下,测试了一系列的不同气体如 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2 , CO 的灵敏度,如图4(a)所示, In_2O_3 传感器对甲醛表现出了较好的选择性,对比于商业的氧化铟颗粒,采用静电纺丝制备的氧化铟纳米纤维在其气体的灵敏度上对甲醛有突出的响应。图4(b)展示了该传感器对体积比为万分之一甲醛在14 d内的稳定性测试,证明了 In_2O_3

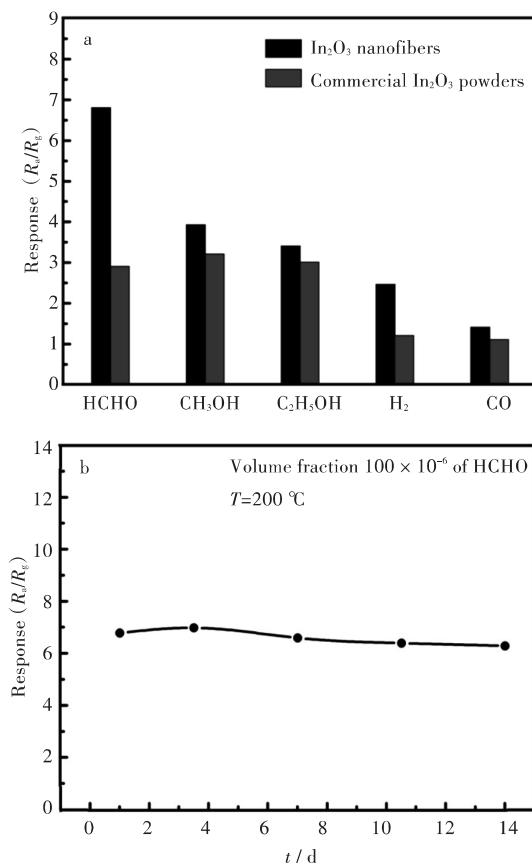


图4 (a) In_2O_3 的气敏元件对体积分数 100×10^{-6} 不同气体的响应特性;(b) In_2O_3 纳米纤维传感器对体积分数 100×10^{-6} 甲醛的稳定性

Fig. 4 (a) Response of In_2O_3 gas sensor to different gases with volume fraction 100×10^{-6} ; (b) stability of the In_2O_3 nanofibers-based sensor to volume fraction 100×10^{-6} of HCHO

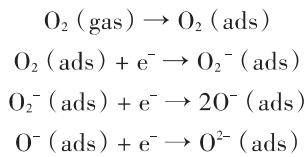
纳米纤维材料作为传感材料具有非常好的稳定性,这是传感器材料商业化的必备条件。这些结果说明了 In_2O_3 纳米纤维传感器对甲醛气体优异的气敏性能,及其在应用上的价值。

3.3 甲醛的气敏机理

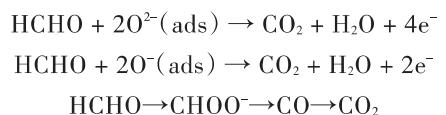
有关基于该 In_2O_3 纳米纤维材料的传感器对甲醛的气敏机理的讨论如下:

当 In_2O_3 纳米纤维材料传感器暴露在空气中时,表面会吸附氧分子。吸附在气敏材料表面的氧分子,会从半导体氧化铟的导带中俘获自由电子

变成化学吸附氧(O^{2-} , O^- , O_2^-)而留在氧化铟材料的表面,同时,由于自由电子数目的减少,在材料表面形成电子耗尽层,传感器的电阻会变大。具体过程可用下列的反应式描述:



当传感器暴露在还原性的气体氛围中,如甲醛、乙醇等,这些还原性的气体会与吸附在气敏材料表面的离子氧发生化学反应,并且将被捕获的自由电子释放,使其重新回到敏感材料的导带中。伴随着自由电子数目的增多,气敏材料的电阻值会减小。可以将以上的这个过程简单的描述如下:



甲醛作为还原性气体,在甲醇、乙醇等气体中表现为最高的还原特性,当甲醛气体遇到氧化铟颗粒的时候,甲醛会在材料的表面发生催化氧化过程,首先转变为甲酸根,然后进一步转变为一氧化碳和二氧化碳及水^[18]。在甲醛的催化分解过程中, In_2O_3 纳米颗粒作为电子的受体,获得大量的自由电子,进一步降低了材料的电阻(R_g),传感器表现出的所以响应值。当气体发生脱附的时候,随着甲醛气体在传感器材料表面的脱附,材料的表面只有氧离子存在的时候,传感器表现出较高的电阻(R_a)。从以上的机理可以看出,气体分子的本质化学特性及其与气敏材料的表面反应对响应值至关重要,它决定着传感器的性能。而响应恢复时间受材料的吸附脱附及反应速率控制,因此材料的尺寸、比表面积、孔状结构等对材料的气敏特性具有重要作用。对比其他方法制备的 In_2O_3 及其它材料作为气敏材料检测甲醛,表1列举了一些不同方法制备的气敏材料的半导体气体传感器对甲醛气体的检测,对比这些材料的气敏响应,通过静电纺丝法制备的 In_2O_3 纳米纤维对甲醛的气敏性能最优。

表1 不同方法制备的气敏材料对甲醛气体的检测

Tab.1 Detection of formaldehyde gas sensing properties by sensitive material prepared by different methods

sensing materials	method	operating temperature/°C	formaldehyde concentration (percent per million)	sensitivity(R_a/R_g)	reference
ribbon In_2O_3	wet chemistry	420	100	1.7	[12]
nestlike In_2O_3	solvochemical	400	100	5.5	[13]
In_2O_3 nanoparticle	solvochemical	200	100	1.7	[14]
In_2O_3 nanofiber	electrospinning	340	100	3.1	[15]
In_2O_3 nanobelt	electrospinning	300	100	4.2	[15]
WO_3 microspheres	template method	320	100	4.5	[16]
ZnO nanoribbon	electrospinning	220	160	4.1	[17]
In_2O_3 nanofiber	electrospinning	200	100	6.8	our work

4 结语

通过静电纺丝法和热处理过程制备了氧化铟纳米纤维。实验结果表明,该纤维材料是由氧化铟纳米颗粒组成。将该材料制备成传感器时发现,传感器对甲醛表现出优异的气敏性能,在其最佳工作温度200 °C下,对百万分之五甲醛的灵敏度为2.1。同比测试了甲醇、乙醇、氢气、一氧化碳等气体,基于氧化铟纳米纤维的传感器对甲醛具有高的选择性,并且其性能高于商业氧化铟颗粒的传感器。此外,经过对氧化铟纤维敏感材料的进行14 d的稳定性测试,表明基于纤维材料的氧化铟传感器对甲醛表现出了较好的稳定性。通过对氧化铟纳米纤维材料气敏机理的探讨,认为纤维材料独特的一维结构和高的暴露面有助于材料对甲醛的选择性吸附,并促使传感器的高响应值。因此,本研究中所制备的氧化铟纳米纤维可以应用于高性能甲醛传感器的敏感材料。

参考文献:

- [1] 刘如征,全宝富,刘凤敏,等. In_2O_3 基甲醛传感器的研制[J]. 电子元件与材料,2006, 25(11): 15-19.
- [2] LIU R Z, QUAN B F, LIU F M, et al. Research on In_2O_3 -based formaldehyde sensor [J]. Electronic components & materials, 2006, 25(11): 15-19.
- [3] CHOI K I, KIM H R, LEE J H. Enhanced CO sensing characteristics of hierarchical and hollow In_2O_3 microspheres [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2009, 138: 497-503.
- [4] SINGH N, GUPTA R K, LEE P S. Gold-nanoparticle-functionalized In_2O_3 nanowires as CO gas sensors with a significant enhancement in response [J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(7): 2246-2252.
- [5] ZHENG W, LU X, WANG W, et al. A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In_2O_3 nanofibers [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2009, 142: 61-65.
- [6] LI X, LIU J, GUO H, et al. Au@ In_2O_3 core-shell composites: a metal-semiconductor heterostructure for gas sensing applications [J]. RSC advances, 2015(5): 545-551.
- [7] WANG S, XIAO B, YANG T, et al. Enhanced HCHO gas sensing properties by Ag-loaded sunflower-like In_2O_3 hierarchical nanostructures [J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(18): 6598-6604.
- [8] GAO L, CHENG Z, XIANG Q, et al. Porous corundum-type In_2O_3 nanosheets: synthesis and NO_2 sensing properties [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2015, 208: 436-443.
- [9] SONG P, HAN D, ZHANG H, et al. Hydrothermal synthesis of porous In_2O_3 nanospheres with superior ethanol sensing properties [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 196: 434-439.
- [10] 万其进,舒好,尚艳丽,等. 静电纺丝法制备聚苯胺/醋酸纤维素膜修饰电极[J]. 武汉工程大学学报,2013, 35(4):21-25.
- [11] WAN Q J, SHU H, SHANG Y L, et al. Preparation of PANI/CA film modified electrode by electrospinning and its application in biosensor [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2013, 35(4):21-25.
- [12] HOU D F, LUO W, HUANG Y H, et al. Synthesis of porous $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanofibers by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties [J]. Nanoscale, 2013, 5: 2028-2035.
- [13] YANG W, WAN P, ZHOU X D, et al. Self-assembled

and ultraselective detection of H_2S using electrospun CuO -loaded In_2O_3 nanofiber sensors assisted by pulse heating [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2015, 209: 934-942.

- In₂O₃ truncated octahedron string and its sensing properties for formaldehyde [J]. Sensors and actuators B: chemical ,2014, 201: 228–233.
- [13] GONG F L, LIU H Z, LIU C Y, et al. 3D hierarchical In₂O₃ nanoarchitectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances[J]. Materials letters,2016,163: 236–239.
- [14] WANG X Q, ZHANG M F, LIU J Y, et al. Shape-and phase-controlled synthesis of In₂O₃ with various morphologies and their gas-sensing properties [J]. Sensors and actuators B: chemical , 2009, 137: 103–110.
- [15] LI Z P, FAN Y J, ZHAN J H. In₂O₃ nanofibers and nanoribbons: preparation by electrospinning and their formaldehyde gas-sensing properties [J]. European journal of inorganic chemistry, 2010(21): 3348–3353.
- [16] XIE Z, ZHU Y, XU J, et al. Porous WO₃ with enhanced photocatalytic and selective gas sensing properties[J]. Crystengcomm ,2011, 13: 6393–6398.
- [17] SUN Z P, LIU L, ZHANG L, et al. Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties [J]. Nanotechnology, 2011, 17: 2266–2270.
- [18] NIE L, YU J, LI X, et al. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO₂ toward room temperature selective oxidation of formaldehyde[J]. Environmental science & technology , 2013, 47: 2777–2783.

本文编辑:张 瑞

(上接第 531 页)

- [13] YUAN G, SHAO K Z, DU D Y, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of d¹⁰ coordination architectures: from 1D to 3D complexes based on mixed ligands [J]. Solid state sciences, 2011, 13 (5): 1083–1091.
- [14] SHI W, CHEN X Y, XU N, et al. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of 2D manganese (II) and 1D gadolinium (III) coordination polymers with 1H-1, 2, 3-triazole-4, 5-dicarboxylic acid [J]. Europe journal of inorganic chemistry, 2006 (23) : 4931–4937.
- [15] LIU W Q, ZHOU S L, FAN M Z, et al. Synthesis and crystal structure of a dinuclear Cu (II) complex based on a carboxyl-substituted 1H-1, 2, 3-triazole and its DNA cleavage activity [J]. Chinese journal of structure chemistry , 2015, 34(6): 917–924.
- [16] HU Q, LIU Y, DENG X, et al. Aluminium (III) chloride-catalyzed three-component condensation of aromatic aldehydes, nitroalkanes and sodium azide for the synthesis of 4-aryl-NH-1, 2, 3-triazoles [J]. Advanced synthesis & catalysis, 2016, 358 (10) : 1689–1693.
- [17] CHASI H, GUO R, YIN W, et al. One-pot, three-component reaction using modified Julia reagents: a facile synthesis of 4,5-disubstituted 1,2,3-(NH)-triazoles in a wet organic solvent [J]. ACS combinatorial science , 2015, 17(3): 147–151
- [18] QUAN X, REN Z, WANG Y. p-Toluenesulfonic acid mediated 1,3-dipolar cycloaddition of nitroolefins with NaN₃ for synthesis of 4-aryl-NH-1, 2, 3-triazoles [J]. Organic letters, 2014, 16(21): 5728–5731.

本文编辑:张 瑞