

文章编号: 1674-2869(2017)02-0141-06

偏锡酸锌空心立方体的合成及其乙醇气敏性能

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 430205;

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 430205

摘要: 采用简易的一步共沉淀法合成偏锡酸锌空心立方体. 利用扫描电子、透射电子显微镜、X射线衍射、固体紫外、氮气吸附比表面测试等表征手段对该材料形貌和结构进行表征, 结果表明, 所合成的偏锡酸锌空心立方体边长约为 1.4 μm , 立方体的壁厚约为 210 nm, 而且尺寸均匀. 气敏性能测试研究表明, 偏锡酸锌空心立方体材料对乙醇表现出优异的气敏性能, 其最佳工作温度为 175 $^{\circ}\text{C}$, 并且对体积分数为百万分之一的乙醇气体的响应为 1.7. 因此, 偏锡酸锌空心立方体材料可以做作为一种优良的气敏材料.

关键词: 空心立方体; 偏锡酸锌; 气敏传感器; 乙醇

中图分类号: TQ132.4; R318.08

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.007

Fabrication of Zinc Stannate Hollow Cubes and Their Sensing Properties for Ethanol

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

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

Abstract: Zinc stannate hollow cubes were successfully prepared via a simple one-step co-precipitation method, and the morphology and structure were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, UV-vis diffuse reflectance spectra and Brunauer-Emmett-Teller. The results indicate that the zinc stannate is a kind of hollow cubic structure with side length of 1.4 μm , and the wall thickness of the cubes is about 210 nm with uniform size. The tests show that the sensor based on the hollow cubic zinc stannates has excellent gas sensitivity to ethanol, and its response to volume fraction one millionth of ethanol gas is about 1.7 at the optimum working temperature of 175 $^{\circ}\text{C}$. Therefore, the hollow cubic zinc stannates can be used as an excellent gas-sensing material.

Keywords: hollow cubes; Zinc stannate; gas sensor; ethanol

随着环境问题日益突出, 对生活中各个区域的气体浓度、成分、质量进行检测已经成为人们关注的问题. 很多气体具有高扩散性、易燃、易爆、有毒, 难以被人们察觉, 但是这类气体经常被接触, 如

煤气、天然气、一氧化碳、臭氧、氮氧化物、二氧化硫、甲醛^[1-3]. 如何快速准确的检测这些气体, 成为当前研究的热点. 因此, 气敏传感器的开发具有重要的意义, 而气敏传感器的核心在于气敏材料.

收稿日期: 2016-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(21471120)

作者简介: 舒绍明, 硕士研究生. E-mail: 164163259@qq.com

*通讯作者: 刘善堂, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: stliu@wit.edu.cn

引文格式: 舒绍明, 刘翎玥, 刘善堂. 偏锡酸锌空心立方体的合成及其乙醇气敏性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 141-146.

SHU S M, LIU L Y, LIU S T. Fabrication of zinc stannate hollow cubes and their sensing properties for ethanol [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 141-146.

半导体金属氧化物,以N型半导体材料 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 WO_3 ,及P型半导体 CuO 、 NiO 、 Co_3O_4 等^[4-5],作为气敏传感器的敏感材料具有稳定性好、反应灵敏并且廉价的优点被深入的研究.研究发现,单一的半导体氧化物材料往往存在选择性差,灵敏度低的问题,因此材料的改性研究成为开发高性能的气敏传感器研究方向.近年来,多元复合材料,如 CdIn_2O_4 、 BaSnO_3 、 CdSnO_3 、 ZnSnO_3 等^[6-9]被发现和研究.研究发现多元复合材料具有选择性好,灵敏度高、稳定性好等优异特点,其原因为材料内部不同组成氧化物的协同效应的影响^[10-11].除了材料的复合作为敏感材料改性的方向,材料的微观结构也成为了气敏传感器的研究方向.据研究表明,多孔结构、多级结构、空心结构材料^[12]具有更好的气敏性能,源于这些材料的表面区域益于气体的吸附与脱附、电子的迁移.因此,开发具有特殊结构的复合材料能极大的改进材料的气敏性能.

本研究采用简易的一步共沉淀法合成偏锡酸锌空心立方体,立方体尺寸均匀,形貌完整.对材料进行气敏性能测试,发现其对乙醇具有极好的气敏性能.并且能够在甲醇、丙酮、甲苯、氨气、氢气等气体中选择性的鉴别出乙醇气体.乙醇是检查酒驾的标志性物质,开发乙醇气体传感器能够减少汽车安全事故.空心结构的偏锡酸锌立方体从结构和组成上对材料进行优化,进而提升气敏性能.因此,具有优异气敏性能的偏锡酸锌空心结构为开发乙醇类气敏传感器提供了一种可行性选材方案.

1 实验部分

1.1 试剂

本实验试剂所采用的试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,且均为分析纯(AR).

1.2 方法

1.2.1 材料的制备 将2.195 1 g的 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和2.101 4 g一水柠檬酸溶解于50 mL去离子水中,在磁力搅拌器下搅拌30 min.配置25 mL含3.506 g的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入到上述溶液中,保持60 ℃水浴搅拌30 min形成混合溶液.将125 mL浓度为2 mol/L的NaOH溶液逐滴滴加到上述溶液中,反应4 h后离心分离,用去离子水洗涤5次,得到白色粉末.将产品置于90 ℃烘箱中干燥12 h,取出后置于500 ℃马弗炉焙烧2 h,得到最终的产品.

2.2.2 材料的表征 采用日本生产的JSM-5510LV型SEM对制备的材料进行扫描,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.采用JEM-2010型TEM对样品的形貌进一步分析.采用德国BRUKER公司D8 Advance X射线粉末衍射仪测定获得,这里采用Cu靶 $K\alpha$ 射线,波长 $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$.采用岛津UV-2550固体紫外对材料的禁带宽度进行表征.采用美国麦克Micromeritics ASAP 2020仪器对材料的比表面及孔径进行测试分析.

1.2.3 传感器的制备和气敏测试 气敏测试采用北京艾力特CGS-1TP智能测试系统对材料的气敏性能进行测试,传感器的响应定义为 $S=R_a/R_g$,其中 R_a 为传感器在空气中的电阻, R_g 为待测气体中的电阻,测试前需要将气敏材料装配在金叉指电极片上.取0.5 mL乙醇、0.5 mL乙二醇置于玛瑙研钵中,称取0.1 g敏感材料置于混合液体中研磨均匀.将混合均匀的浆料滴在金叉指电极片上,使液滴均匀的覆盖叉指电极.将涂覆敏感浆料的电极置于马弗炉中,从室温开始升温到450 ℃,保温2 h.取出即得到成型的气敏芯片.将芯片放置在气敏测试系统,在200 ℃底部加热上通5 V电压老化12 h.然后进行一系列的气敏测试.材料的响应时间定义为从接触目标气体到气敏元件响应后且到达稳定值电阻变化90%所需要的时间,恢复时间为脱离目标气体开始到气敏元件的电阻恢复到原来阻值变化的90%所需要的时间.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征结果讨论

2.1.1 材料的形貌表征 图1(a)是 ZnSnO_3 空心立方体的SEM图,从图中可以看出采用一步共沉淀合成出来的空心立方体结构均匀,立方体轮廓分明,图1(b)从大尺寸范围看,整个材料不存在缺陷的立方体结构,整体均一.图1(c、d)是 ZnSnO_3 的透射电镜图片,根据透射电镜电子穿透材料产生的不同明暗区域,可以判定该材料为空心结构,材料的中心区域明显亮些,周边壁的透射图,电子很难穿透,形成周边暗中心亮的图像.从图1(c)可以看出该立方体空心结构的边长大约为1 400 nm,而壁厚大约为200 nm.图1(d)是大区域的透射电镜图片,该图证明这种空心材料空心程度的均一性.通过扫描电镜和透射电镜的对比研究,可以总结,

所合成的 ZnSnO_3 材料为尺寸均一的空心立方体结构. 空心结构在作为气敏材料的时候, 气体会在材料的内外吸附, 有助于提升材料的气敏性能. 而由于立方体结构的独特性, 使每一个颗粒在相互接触的时候为面接触, 研究表面, 微观颗粒的面与面接触有利于电子的迁移, 降低颗粒之间的势能.

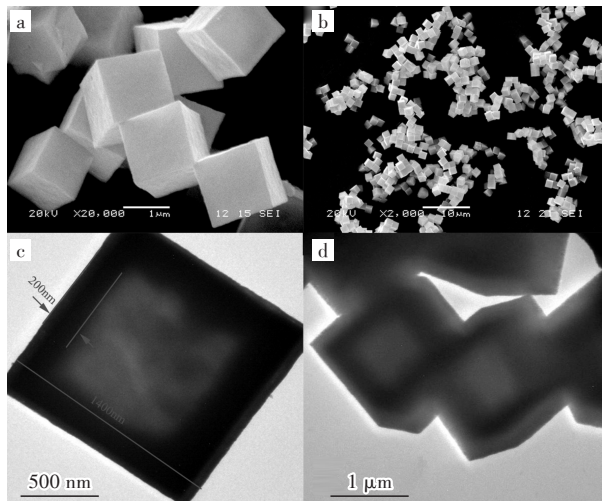
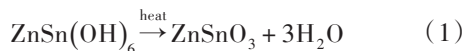


图1 立方体 ZnSnO_3 的 SEM 图和 TEM 图
(a, c) 高倍数, (b, d) 低倍数

Fig. 1 SEM images and TEM images of ZnSnO_3 hollow cubes
(a and c) high magnification; (b and d) low magnification

2.1.2 材料的组成 图2为 ZnSnO_3 空心立方体及前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的 X 射线衍射图, 从图2(a)曲线可以看出, 材料在 35° 出现较宽的衍射峰, 没有其他的衍射峰, 可以判定为无定形的偏锡酸锌材料的 XRD 图谱^[13]. 从图2(b)图材料的前驱体衍射图片, 材料的结晶性良好, 与 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 标准卡片 (JCPDS No 73-2384) 完全对应, 因此可以判定, 前驱体为羟基锡酸锌. 从羟基锡酸锌到偏锡酸锌, 为材料焙烧脱水的过程. 焙烧过程脱去材料的水, 由氢氧化物变为复合氧化物. 如公式(1)所示^[14]:



2.1.3 材料的禁带宽度表征 图3为 ZnSnO_3 材料的固体紫外 (DRS) 表征, 用于测量材料的禁带宽度, 根据气敏机理与材料的关系, 可以认为, 低的禁带宽度有利于提升气敏性能. 根据吸收边^[15-16]计算, ZnSnO_3 空心立方体材料的吸收边为 $\lambda = 420 \text{ nm}$, 由吸收边公式 $E_g = \frac{1240}{\lambda}$ 可以计算出材料的禁带宽度 $E_g = 2.9523 \text{ eV}$. 但是纯的 SnO_2 的禁带宽度为 3.6 eV , 纯的 ZnO 的禁带宽度为 3.3 eV . 因此, 作为三元复合材料 ZnSnO_3 具有更低的禁带宽度, 对比与纯物质具有更好的气敏性能^[17].

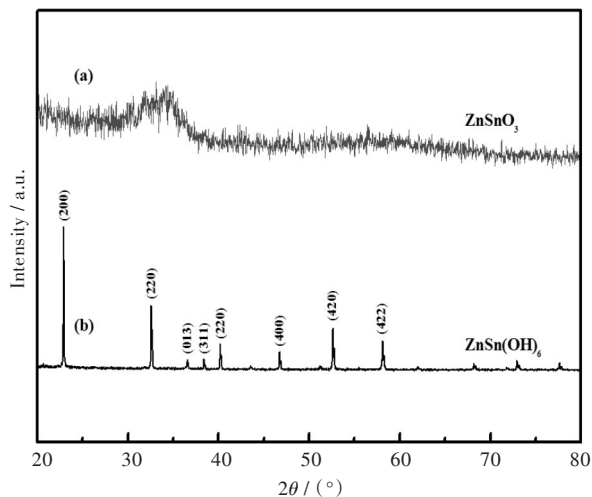


图2 样品 XRD 衍射分析

(a) ZnSnO_3 空心立方体, (b) $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱体

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared (a) ZnSnO_3 hollow cubes and (b) $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ precursors

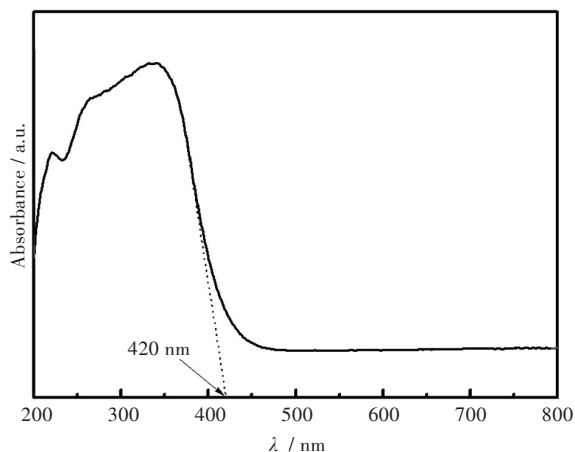


图3 ZnSnO_3 空心立方体样品的 DRS 分析

Fig. 3 DRS spectrum of ZnSnO_3 hollow cubes

2.1.4 材料的比表面及孔径分布测试表征 图4为 ZnSnO_3 空心立方体的氮气吸附脱附曲线, 插图为该材料的孔径分布图. 根据 BET 测试数据, 材料具有较大的比表面积 $17.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 偏锡酸锌材料为介孔材料, 孔径大概在 15 nm 左右. 形成介孔的原因在于前驱体羟基锡酸锌的脱水过程. 根据氮气吸附脱附曲线, 可以定义该材料为 IV 类吸附脱附曲线, H2 类滞后回线^[18], 证明该材料具有极佳的介孔结构. 对于气敏材料, 介孔有利于气体在表面的吸附脱附. 材料形成介孔结构, 能够从气体吸附脱附角度, 提升气敏性能. 对于空心结构而言, 材料表面形成有序的孔道结构, 有利于气体进入空心结构内部, 促使空心结构内部对气体有更好的吸附脱附性能, 从而提升气敏性能^[19].

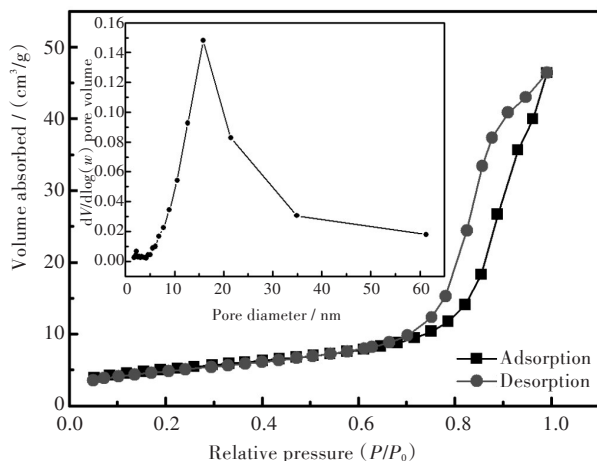


图4 ZnSnO_3 空心立方的氮气吸附脱附曲线,插图为孔径分布

Fig. 4 Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution (inset) of as-prepared ZnSnO_3 hollow cubes

2.2 材料的气敏性能研究

在测试材料的气敏性能之前,需要测试材料的最佳工作温度,气敏材料需要在一定的工作温度下才能表现最佳的气敏性.从气敏机理上,气体响应过程是气敏材料表面进行的表面热催化过程,这一过程决定材料在不同温度条件下具有不同的气敏性能.通常空气中的湿度会润湿材料表面,影响气敏性,高温可以去除表面吸附的水分子.图5(a)测试 ZnSnO_3 气敏元件在不同温度从125℃到250℃条件下的对体积分数为 2×10^{-4} 乙醇的气敏性能.从曲线的最高值可知, ZnSnO_3 气敏元件的最佳工作温度在175℃.因此,选定175℃为最佳工作温度测试其对不同体积分数气体的气敏性能,如图5(b).图5(b)中插图展现的是该气敏元件对体积分数为 5×10^{-7} 到 10^{-5} 乙醇气体的气敏响应,传感器在较低的气体体积分数范围内呈现线性上升的敏感性能,但是随着气体体积分数的增加,当测试气体体积分数为 10^{-4} 至 10^{-5} 的时候,基于 ZnSnO_3 的气敏元件的气敏性能开始趋于平稳,证明材料对于乙醇气体出现了吸附的饱和.通常对于低含量的气体检测,传感器更有实际意义.基于 ZnSnO_3 空心立方体材料的传感器能够在175℃条件下对体积分数为 5×10^{-7} 的乙醇气体表现出1.5的响应值,已经优于乙醇检测标准,展现 ZnSnO_3 空心立方体材料作为敏感材料优越性.

图6(a)测试的 ZnSnO_3 空心立方体传感器对于不同体积分数乙醇气体的响应恢复曲线,由曲线可知,传感器对不同体积分数的乙醇气体具有优良的响应恢复性能,并且能够连续的测试不同体

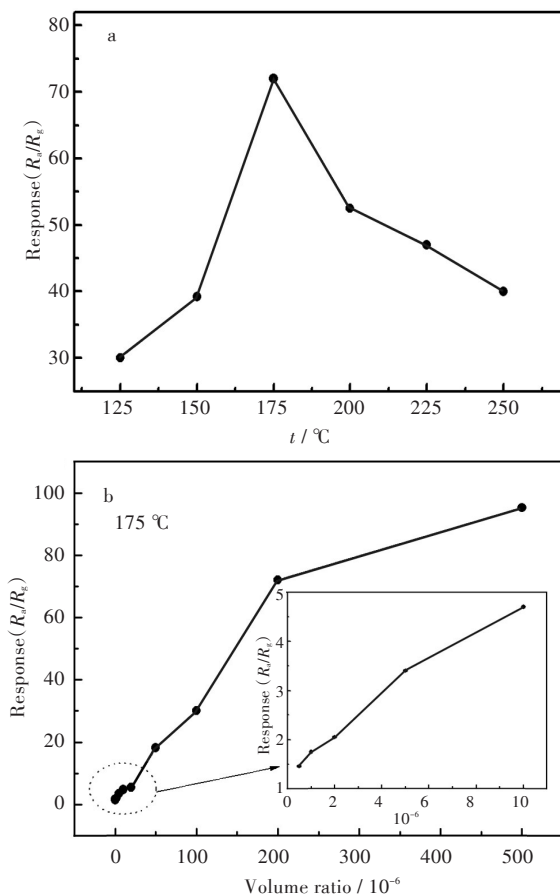


图5 基于 ZnSnO_3 空心立方体传感器(a)在不同操作温度下对体积分数为 2×10^{-4} 乙醇的响应曲线,(b)200℃下对不同体积分数的乙醇的响应值曲线,插图为局部放大图

Fig. 5 Responses of the ZnSnO_3 gas sensor to volume fraction 2×10^{-4} of ethanol at different operating temperatures and (b) responses of the ZnSnO_3 gas sensor to different volume fraction of ethanol at 175℃ (inset: the partial enlarged image)

积分数的气体,当通入乙醇气体时展现较好的响应,脱除气体时候具有优良的恢复性能,并能够恢复在空气中的电阻值.对于不同体积分数的乙醇,具有很大差异性的响应曲线,根据曲线高低可以鉴别不同体积分数的乙醇气体.图6(b)测试了该气敏传感器对乙醇气体在最佳工作温度下达13 d的稳定性测试.传感器的稳定性决定材料能否被应用在实际传感器器件产品中,稳定性是材料微观结构稳定性的表现,通过稳定性测试,证明该材料装配的气敏传感器具有极佳的稳定性.

判定传感器的优劣的指标除了灵敏度、稳定性、检测限之外,还有一个重要的指标就是选择性.气体传感器在面对不同气体时候能够选择性的鉴定未知气体的含量、成分是传感器的重要功能.通常一种敏感材料很难鉴定多种气体,但是通过集成多个具有高度选择性气体的传感器组合成的传感器能够鉴定多种气体.因此在研究单一传

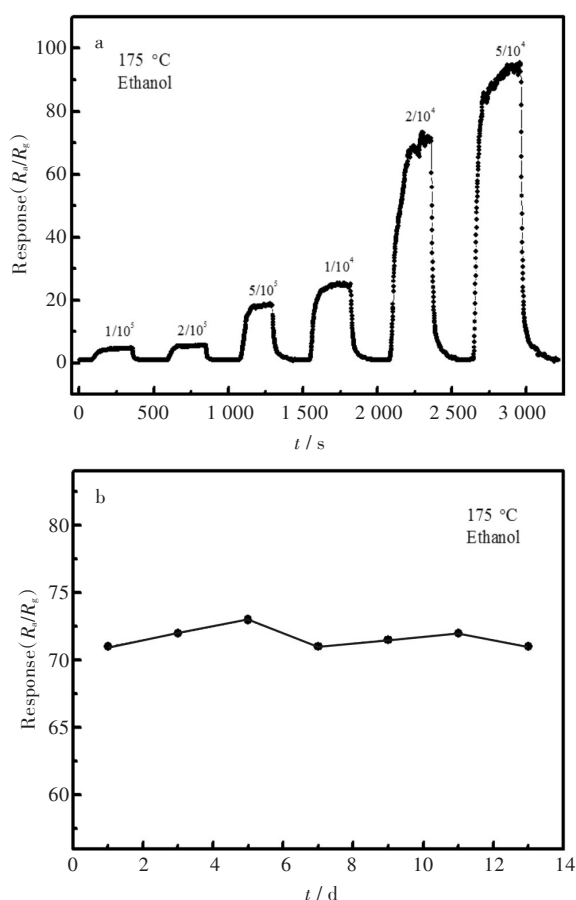


图6 (a) ZnSnO₃传感器连续的响应恢复曲线;(b) ZnSnO₃传感器对体积分数为2×10⁻⁴乙醇的稳定性测试曲线

Fig. 6 (a) The response and recover curve of the ZnSnO₃-based sensor; (b) The stability curve of the ZnSnO₃-based sensor to volume fraction 2×10⁻⁴ of ethanol

传感器的时候,特异性的研究传感器在多种气体中的选择性尤为重要.图7通过对ZnSnO₃气敏传感器对体积分数为10⁻⁴的乙醇、甲醇、丙酮、甲苯、氨气、氢气等气体的敏感性能测试,证明该传感器对于氨气和氢气几乎不响应,而对于乙醇、甲醇、丙酮具有较为明显的响应.因此该传感器在上述几种气体中,对乙醇具有较好的选择性能.上述结构说明了ZnSnO₃空心结构传感器对乙醇气体优异的气敏性能,及其在传感器应用上的价值.从气敏机理上,偏锡酸锌材料对乙醇具有较好的选择性,源于单个乙醇分子在材料表面发生氧化分解的过程中能够释放6e⁻,对比与甲醇1e⁻、丙酮1e⁻等^[20]气体,乙醇释放的更多的电子能够在单位时间内提升电子的浓度,降低电阻,从而灵敏度较高.

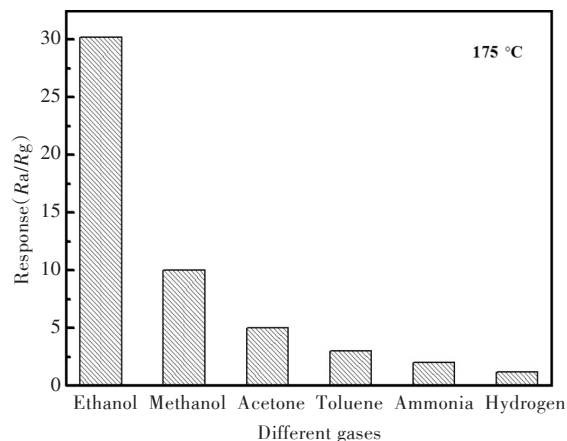


图7 ZnSnO₃的气敏元件对体积分数为1×10⁻⁴不同气体的响应值

Fig. 7 Response of ZnSnO₃ gas sensor to volume fraction 1×10⁻⁴ of various gases

3 结 语

通过一步共沉淀法合成了ZnSnO₃空心立方体,对材料进行结构、组成和气敏性能的深入研究,所合成的材料为立方体空心结构,尺寸均匀,立方体边长约为1.4 μm,空心结构的壁厚约为200 nm,材料的禁带宽度为2.95 eV,比表面积为17.6 m²/g,孔径约为15 nm,这些特征有利于ZnSnO₃作为气敏材料.因此对该空心结构材料制备成气敏元件进行全面气敏性能测试,测试结果表明,ZnSnO₃材料对乙醇气体在175 °C下具有优良的气敏性能,最低检测限能够达到5×10⁻⁷.此外,对材料的稳定性及选择性测试,证明该材料具有极佳的稳定性和在乙醇、甲醇、丙酮等气体中的高度选择性.因此,该材料可以应用于乙醇气体传感器.

参考文献:

- [1] YUASA M, MASALO T, KIDA T, et al. Nano-sized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 136(1):99-104.
- [2] BAI S L, ZHANG K W, LUO R X, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their sensing properties for NO₂ [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(25):12643.
- [3] LUBY S, CHITU L, JERGER M, et al. Oxide

- nanoparticle arrays for sensors of CO and NO₂ gases [J]. Vacuum, 2012, 86(6):590-593.
- [4] WANG C X, YIN L W, ZHANG L Y, et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors [J]. Sensors, 2010, 10(3):2088-2106.
- [5] VETTER S, HAFFER S, WAGNER T, et al. Nanostructured Co₃O₄ as a CO gas sensor: temperature-dependent behavior [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 206:133-138.
- [6] LIU Y L, KONG C, LIN J H, et al. One-step hydrothermal synthesis of high-performance gas-sensing crystals CdIn₂O₄ with octahedral shape [J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(8):4104-4108.
- [7] LAMPE U, GERBLINGER J, MEIXNER H, et al. Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO₃ [J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 1995, 26(13):97-98.
- [8] GENG B Y, FANG C H, YU N, et al. Synthesis of polyhedral ZnSnO₃ microcrystals with controlled exposed facets and their selective gas-sensing properties [J]. Small, 2008, 4(9):1337-1343.
- [9] WU X H, WANG Y D, ZHOU Z L, et al. Electrical and gas-sensing properties of perovskite-type CdSnO₃ semiconductor material [J]. Materials Chemistry & Physics, 2001, 45(5):639-644.
- [10] ZHU C L, CHEN Y J, SHI X L, et al. Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α -Fe₂O₃/ZnO heteronanostructures [J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2009, 140(1):185-189.
- [11] 宋文龙, 郑聚成, 陈高峰, 等. 氧化钛锡复合纳米粉的制备及其气敏性[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(7):81-86.
- SONG W L, ZHENG J C, CHEN G F, et al. Preparation and gassensing characterization of TiO₂ and SnO₂ composite nanoparticles [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(7):81-86.
- [12] LEE J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview [J]. Sensors Actuators B: Chemical, 2009, 140(1):319-336.
- [13] DUAN J F, HOU S C, DUAN H G, et al. Synthesis of amorphous ZnSnO₃ hollow nanoboxes and their lithium storage properties [J]. Materials Letters, 2014, 122:261-264.
- [14] CHEN Y J, YU L, WANG T H, et al. An evolution from 3D face-centered-cubic ZnSnO₃ nanocubes to 2D orthorhombic ZnSnO₃ nanosheets with excellent gas sensing performance [J]. Nanotechnology, 2012, 23(41):415501.
- [15] PROVENZANO P L, JINDAL G R, SWEET J R, et al. Flame-excited luminescence in the oxides Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, ZnO, and SnO₂ [J]. Journal of Luminescence, 2001, 92(4):297-305.
- [16] WANG C, WANG X M, XU B Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 2004, 168(1):47-52.
- [17] WANG Z J, LIU J, YU X B, et al. Size-controlled synthesis of ZnSnO₃ cubic crystallites at low temperatures and their HCHO-sensing properties [J]. Journal of Clinical Radiology, 1995, 29(11):1420-1426.
- [18] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. Chem Mater, 2001, 13(10):3169-3183.
- [19] 林志东, 宋文龙, 王珂, 等. 聚乙二醇修饰纳米二氧化锡的制备及气敏特性[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3):52-56.
- LIN Z D, SONG W L, WANG K, et al. Preparation and gas sensing characteristic of polyethylene glycol modified nano SnO₂ [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(3):52-56.
- [20] XIAO L, SHU S M, LIU S T, et al. A facile synthesis of Pd-doped SnO₂ hollow microcubes with enhanced sensing performance [J]. Sensors Actuators B: Chemical, 2015, 221:120-126.

本文编辑:张 瑞