

纳米花/棒 SnO_2 的水热法制备及其气敏性

Hydrothermal preparation of nanoflower/
rod-like SnO_2 and its gas sensing properties

谌建平, 张旭, 林东宝, 潘海波, 沈水发
(福州大学 化学学院, 福州 350108)

CHEN Jian-ping, ZHANG Xu, LIN Dong-bao, PAN Hai-bo, SHEN Shui-fa
(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

摘要: 以 SnCl_4 和 NaOH 为原料, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 水热条件下在预引入 SnO_2 晶种的 FTO 导电玻璃上一步制备纳米花/棒多级结构 SnO_2 。利用 SEM, XRD, N_2 吸附-脱附和气敏测试仪等测试产物的形貌、晶相组成和气敏性能。结果显示: 产物为四方晶相, 多级结构中垂直于基底的纳米棒阵列形成“纳米地毯”, 其上生长球形纳米花, 纳米棒和花瓣均由绒状纤维聚集而成; 其比表面积为 $109.8\text{ m}^2/\text{g}$, 是普通沉淀法 SnO_2 粉体的 13 倍; 其具有较高的气敏性, 对 1000×10^{-6} 浓度丙酮的灵敏度达 36.1, 是普通沉淀法 SnO_2 粉体的 7.9 倍。

关键词: SnO_2 ; 纳米花/棒; 水热法; 气敏

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000421

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0164-06

Abstract: A novel nanoflower/rod-like hierarchical SnO_2 was prepared one step on FTO conductive glass which has SnO_2 seed crystal under hydrothermal condition at $200\text{ }^\circ\text{C}$ with SnCl_4 and NaOH as raw materials. The morphology, crystal phase composition and gas-sensing performance of the product were tested by SEM, XRD, N_2 adsorption-desorption and gas-sensing tester. The results indicate that the product is tetragonal phase, and “nano carpet” is formed by nanorod arrays which are perpendicular to the base in the hierarchical SnO_2 and with spherical nanoflowers growing on it, and the nanorods and petals are all assembled by fuzzy fibers; its specific surface area is $109.8\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ which is 13 times than that of the ordinary precipitated SnO_2 powder. The product has high gas sensitivity which is 36.1 to 1000×10^{-6} acetone, 7.9 times of the ordinary precipitated SnO_2 powder.

Key words: SnO_2 ; nanoflower/rod; hydrothermal method; gas sensitivity

随着生产的发展和人们生活水平的提高, 有毒、有害、爆炸性气体物质的使用种类和产生概率日益增大, 因此对环境气体进行有效的监测、报警已成为迫切需要解决的问题^[1-2]。作为一种重要的金属氧化物半导体功能材料, SnO_2 在气敏传感器^[3-4]、锂电池^[5]、光催化剂^[6]、太阳能电池^[7]等领域有着广阔的应用前景。 SnO_2 气敏传感器于 1962 年由日本的田口尚义等制备并在 1968 年投入市场, 是最早实用化也是目前最重要的半导体金属氧化物气敏材料^[8]。 SnO_2 气敏材料的性能改进仍然是目前气敏材料的研发重点之一, 除了掺杂^[9]外, 纳米化和形貌调控也是改善 SnO_2 气敏材料性能的重要手段^[10], 一方面可以获得高比表面积和丰富的气体扩散通道, 另一方面是可以实现特定的高活性晶面的暴露, 从而提高材料的气敏性。迄今为止,

各种形貌的 SnO_2 纳米结构陆续被制备出来, 包括纳米线(纳米棒)^[11-14]、纳米管^[15-16]、纳米片^[17-18]、纳米带^[19-20], 以及纳米花^[21]、球状^[22-23]等 3D 多级结构。研究表明, 控制制备具有特定形貌的 SnO_2 纳米结构可显著提高其气敏性。Jia 等^[15]以亚麻为模板制备了多级纳米管/多孔结构材料, 由于具有高比表面积和气体扩散通道, 表现出高气敏活性, 在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 50×10^{-6} 甲醛的灵敏度达 87.9。Choi 等^[17]利用 SnF_2 的强迫水解在平面气敏基底上制备了(101)晶面暴露的 SnO_2 纳米片, 由于(101)晶面上大量的氧空位形成使其对高 HOMO(highest occupied molecular orbital)能带的烯烃类气体的检测选择性显著增强。本工作采用水热法在预引入 SnO_2 晶种的 FTO 导电玻璃上制备一种新颖的纳米花/棒 SnO_2 多级结构, 并对其进行

形貌和结构表征,研究工艺条件对产物形貌的影响,测试材料的气敏性能。

1 实验

1.1 制备

实验所用试剂为四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),购自国药集团化学试剂公司,均为分析纯;FTO 导电玻璃($15\ \Omega/\text{sq}$)购自美晶源玻璃科技有限公司,预先按 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的规格切割,并用洗涤剂、丙酮、无水乙醇、去离子水等依次对其进行超声洗涤后备用。

将 $40\text{ mL } 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四氯化锡与 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠的混合溶液在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 min ,陈化 8 h 后,将离心得到的胶状物加到 8 mL 去离子水中,超声震荡 10 min ,得到均匀悬浮液。将该悬浮液滴涂在预处理过的 FTO 上,每次滴 5 滴 ,连续重复 3 次 ,旋涂仪转速为 1000 r/min ,最后放置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h ,得到种上籽晶的 FTO。

称取 $0.53\text{ g SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 去离子水中,加入 0.72 g 氢氧化钠,搅拌至得到无色透明的混合溶液。将预接晶种的 FTO 导电面朝下,斜靠在 100 mL 的带聚四氟乙烯内衬的反应釜中,倒入上述混合溶液,封盖后置于烘箱中于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h ,自然冷却至室温,取出导电面长满产物(flower-like SnO_2 , 记为 $\text{SnO}_2\text{-FLs}$)的 FTO,依次用乙醇和去离子水交替冲洗数次,最后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥 24 h 。

作为对照,采用普通沉淀法制备 SnO_2 粉体:将 $0.3\text{ g SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 g 碳酸钠加到 60 mL 去离子水中,搅拌 20 min 后离心分离,沉淀依次用无水乙醇和去离子水交替洗涤数次,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥 12 h 。最后放入马弗炉中,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h ,得到白色 SnO_2 粉末(common SnO_2 precipitate, 记为 $\text{SnO}_2\text{-PPs}$)。

1.2 表征

样品的物相分析在 Bruker D8-Advance X 射线粉末衍射仪上进行,Cu 靶($\lambda = 0.154056\text{ nm}$);热重分析采用 PE 2400II 型热重分析仪, Al_2O_3 为参照物,升温范围为 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$;形貌观察采用 FEI Nova Nano SEM 230 场发射扫描电镜,样品预先喷金 1 min ; N_2 吸附-脱附测试采用 Quantachrome Autosorb-1C-TCD 型吸附仪,样品先在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空脱气处理 2 h ,用 BET 方程计算样品的比表面积。

1.3 气敏性能测试

取少量 FTO 上的 $\text{SnO}_2\text{-FLs}$ 产物,放入玛瑙研钵中,加适量松油醇调成均匀浆状,再用细毛笔均匀地涂

覆在带有叉指金电极的陶瓷管上,自然晾干后 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h ,然后穿入 $32\ \Omega$ 的 Ni-Cr 丝作加热器,将电极引线和加热丝焊接在气敏元件基座上,制成旁热式气敏元件(见图 1)。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化一周,用 JF02E 型气敏传感器测试系统进行气敏性能测试,采用静态配气。灵敏度 S 为: $S=R_a/R_g$,其中, R_a 为气敏元件在清洁空气中的稳态电阻, R_g 为元件在一定浓度测试气体中的稳态电阻。

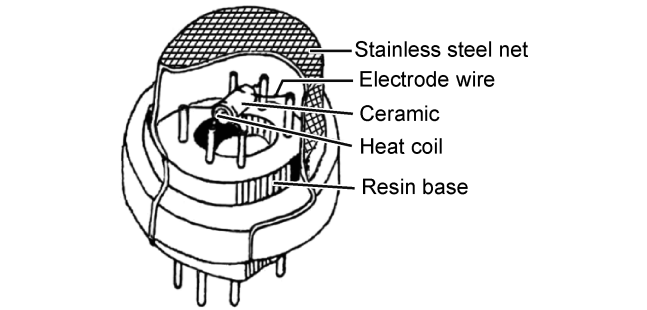


图 1 气敏元件结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the gas sensor

2 结果与分析

2.1 晶相与形貌表征

除了电镜测试直接采用长有 SnO_2 样品的 FTO 导电玻璃外,其余测试均采用从 FTO 上刮下的产物。图 2 是产物 $\text{SnO}_2\text{-FLs}$ 和 $\text{SnO}_2\text{-PPs}$ 的 XRD 谱图。可以看出,它们的衍射峰与 JCPDS 71-0652 相吻合,说明产物均为四方晶相的 SnO_2 。与普通的 $\text{SnO}_2\text{-PPs}$ 粉体相比,目标产物 $\text{SnO}_2\text{-FLs}$ 的衍射峰较尖锐,说明晶化程度较高。图 3 $\text{SnO}_2\text{-FLs}$ 产物的 TG 曲线显示,主要质量损失区在 $25\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,质量损失约为 14% ,这是由于物理吸附水的脱除。在 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 后仍有少许质量损失(约 5%),这可能是因为产物中还含有少量羟基的缘故。

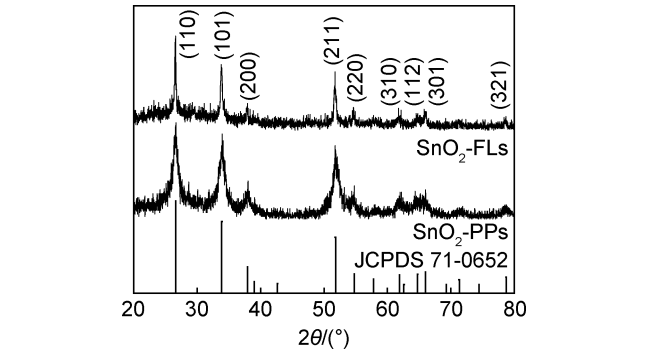
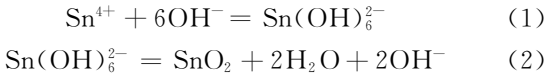


图 2 产物的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of the products

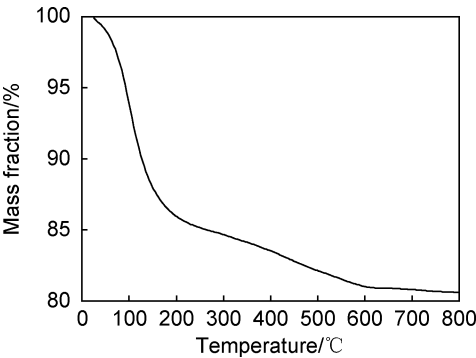


图 3 SnO₂-FLs 产物的 TG 曲线

Fig. 3 TG curve of the SnO₂-FLs products

图 4 为产物的 SEM 图。由图 4(a)可以看出, FTO 的导电面上生长着一层由绒状纤维聚集而成的纳米棒阵列, 纳米棒垂直于 FTO 表面生长, 取向良好。纳米棒阵列上还生长着一层尺寸均一(2~3 μm)的球形纳米花, 其花瓣同样由绒状纤维聚集而成, 相当于在纳米棒阵列“地毯”上生长纳米花。这种多级结构, 一方面对样品比表面积的提高非常有利, 另一方面也有利于电荷的收集和传输: 纳米花收集电荷, 纳米棒传输电荷, 这些对气敏性的提高是有利的。图 4(b)普通沉淀法产物 SnO₂-PPs 的 SEM 照片显示, 产物由数十纳米大小的颗粒积聚而成, 颗粒间发生严重的团聚

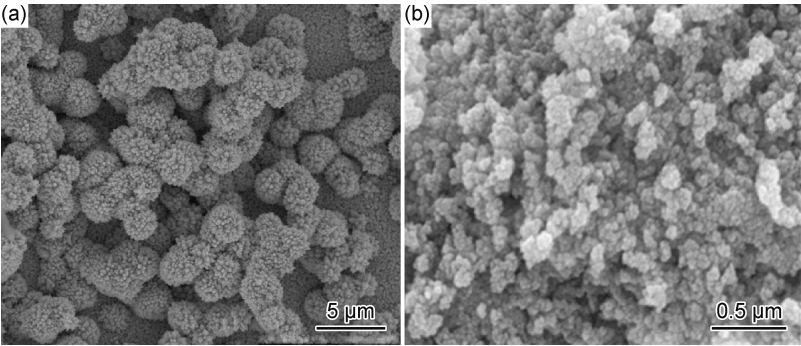


图 4 产物的 SEM 图 (a)SnO₂-FLs; (b)SnO₂-PPs

Fig. 4 SEM images of the products (a)SnO₂-FLs; (b)SnO₂-PPs

现象, 这对于比表面积的提高是很不利的。
实验研究了一些工艺条件对产物形貌的影响。图

5 为经不同反应时间所得产物的 SEM 图。可以看出, 经 3 h 反应后产物形态已初步形成, 随着反应时间的

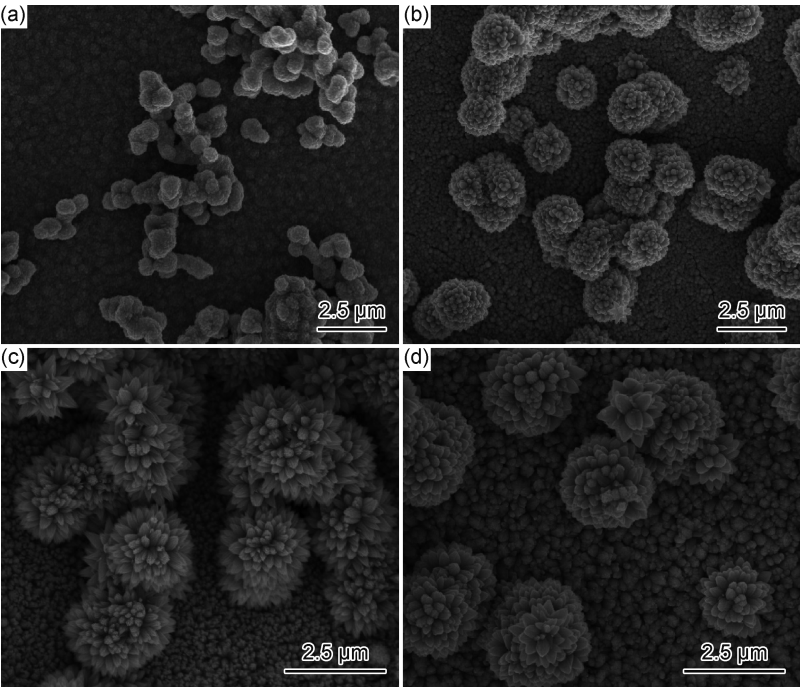


图 5 不同反应时间所得产物的 SEM 图 (a)3 h; (b)12 h; (c)24 h; (d)48 h

Fig. 5 SEM images of the products with different reaction time (a)3 h; (b)12 h; (c)24 h; (d)48 h

延长,组成“地板”的细颗粒和其上的球形大颗粒经结晶生长和 Ostwald 熟化,逐渐演变形成由绒状柱体分别做垂直于基底而形成的“纳米地毯”和辐射状分布而

形成的“纳米花朵”。水热反应 24 h 后形成较完美的纳米花/棒多级结构,48 h 的产物和 24 h 的相比差别不明显,因此选择水热反应时间为 24 h。图 6 的不同反应

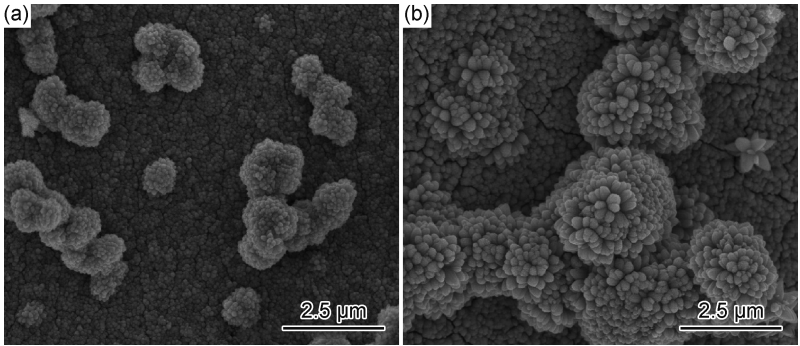


图 6 不同反应温度下所得产物的 SEM 图 (a)160 ℃;(b)180 ℃
Fig. 6 SEM images of the products with different reaction temperatures (a)160 ℃;(b)180 ℃

温度下所得产物的 SEM 图也反映了类似的演变过程。
OH⁻ 的浓度会影响 SnO₂ 的生成速率,进而影响到产物的形貌。图 7 为不同 NaOH 用量所得产物的 SEM 图。可以看出,较低氢氧化钠用量(0.36 g)下,

由于 SnO₂ 的析出速率较快,得到的球形颗粒比较密实,而较高氢氧化钠用量(0.72 g)下 SnO₂ 的析出速率较慢,SnO₂ 得以遵循其生长特性进行定向生长,得到绒状柱体、辐射状分布的球花状颗粒。

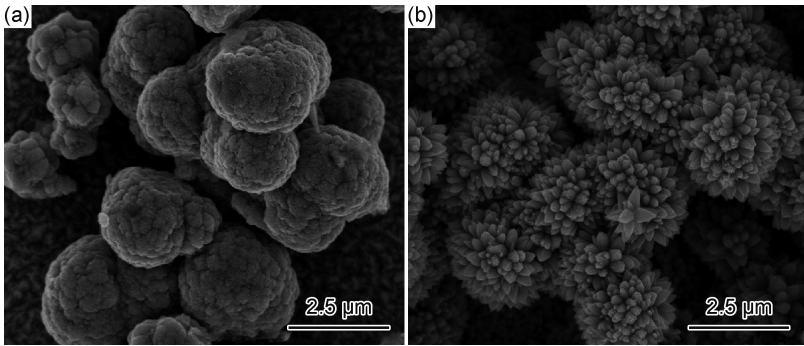


图 7 不同 NaOH 用量所得产物的 SEM 图 (a)0.36 g;(b)0.72 g
Fig. 7 SEM images of the products with different NaOH dosages (a)0.36 g;(b)0.72 g

图 8 是 200 ℃ 下所得 SnO₂-FLs 产物的 N₂ 吸附-脱附等温线,呈现出典型的介孔结构的滞后环。BET 比表面积分别为 109.8(200 ℃),89.5(180 ℃),75.3 m²·g⁻¹(160 ℃)。可以看出,随着温度的提高,比表面积逐渐增大,200 ℃ 下的比表面积是普通沉淀法所得粉体 SnO₂-PPs 比表面积(8.3 m²·g⁻¹)的 13 倍。比表面积的高低顺序与前述扫描电镜的测试结果是一致的。可见花/棒状多级结构具有较高的比表面积,这对气敏响应的提高是十分有利的。

2.2 气敏性能

图 9 是不同水热温度下所得样品和普通沉淀法样品装配而成的气敏元件在不同加热电压下对 100×10⁻⁶ 乙醇气体灵敏度的测试结果。可知,随着工作电

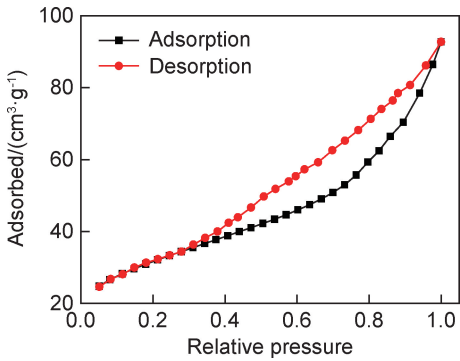


图 8 SnO₂-FLs 产物的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 8 N₂ adsorption-desorption curves of the SnO₂-FLs products

压的升高,4 个样品的灵敏度大体形成一个由小变大、再由大变小的趋势,在 4.75 V 处出现最高峰,因此把

4.75 V 作为气敏实验测试的最佳工作电压,敏感膜相应的温度约为 275 ℃。

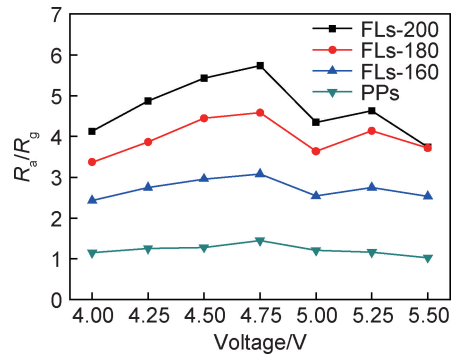


图 9 灵敏度-工作电压曲线

Fig. 9 Curves of sensitivity to working voltage

分别用浓度为 100×10^{-6} 的一氧化碳、氢气、甲烷、氨气、丙酮、甲醛、甲醇、乙醇等易燃或者有毒气体作为测试气体,元件对不同气体的气敏测试结果如图 10 所示。可以看出,4 种样品的气敏性顺序均为 FLs-200>FLs-180>FLs-160>PPs,普通沉淀法产物 PPs 的气敏性较差,这与它们比表面积的大小顺序是一致的。前述的比表面积测试显示 FLs-200 具有最大的比表面积,而 PPs 的比表面积仅为前者的 7.6%。气敏反应本质上就是气体在敏感膜表面的催化反应,比表面积越大,意味着表面活性点越多,气体的吸附催化反应越强烈,因而气敏反应的灵敏度越高。200 ℃ 所得样品具有最高的气敏性,其对丙酮气体的响应最好,灵敏度达 7.8,其次是甲烷(5.3)、乙醇(5.2)、氢气(4.8)、CO(4.6),其他气体较差,说明所制备的纳米花/棒多级结构 SnO_2 材料对丙酮气体有较高的灵敏度和较好的选择性。

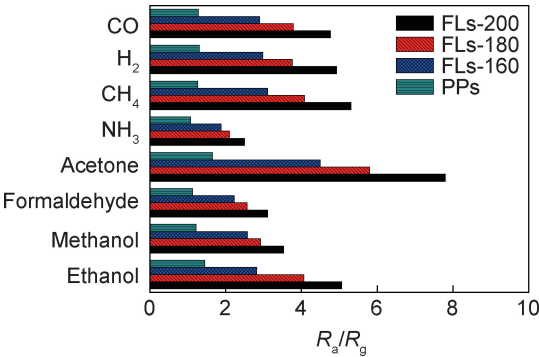


图 10 元件在不同气体中的灵敏度

Fig. 10 Sensitivity in different gases

FLs-200 制成的元件对不同浓度丙酮气体的响应曲线如图 11 所示。可以看到,元件有较好的响应极限,对 10×10^{-6} 气体的灵敏度已达 2.6,随着气体浓度

的增加,气敏元件的灵敏值也随之增加,当气体浓度达到 1000×10^{-6} 时,元件的灵敏值为 36.1,显示了高的气敏响应。另外还可以看出气敏响应有较好的线性。

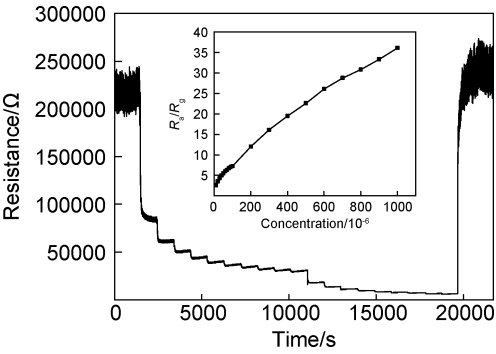


图 11 元件在不同丙酮浓度下的响应曲线(插图为灵敏度曲线)

Fig. 11 Response and sensitivity(inset) curves in different acetone concentrations

图 12 是元件对 100×10^{-6} 丙酮气体的响应-恢复曲线。可以看出,注入丙酮气体后气敏元件电阻值快速下降,脱离气体后又迅速恢复,显示了快速的响应和恢复特性。经过 5 个循环之后, R_a 和 R_g 基本保持不变,表现出较好的稳定性。

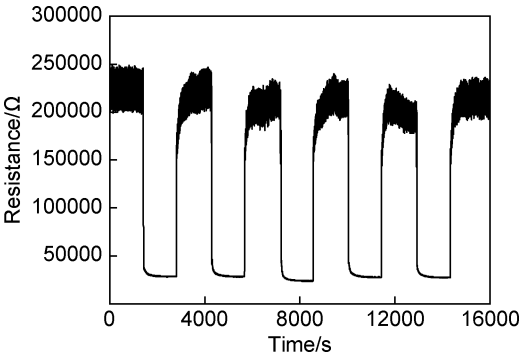


图 12 元件在 100×10^{-6} 丙酮气体中的响应-恢复曲线

Fig. 12 Response-return curve in 100×10^{-6} acetone gas

3 结论

(1)以 SnCl_4 和 NaOH 为原料,200 ℃ 水热条件下在预引入 SnO_2 晶种的 FTO 导电玻璃上一步制备四方晶相的纳米花/棒多级结构 SnO_2 材料。多级结构中垂直于基底的纳米棒阵列形成“纳米地毯”,其上生长尺寸均一($2 \sim 3 \mu\text{m}$)的球形纳米花,纳米花的花瓣和纳米棒均由绒状纤维聚集而成,存在大量的气体扩散通道,其比表面积是普通沉淀法产物的 13 倍。

(2)以该多级结构 SnO_2 材料制成旁热式气敏元件,其最佳工作温度为 275 ℃,具有较高的气敏性,对

1000×10⁻⁶ 丙酮气体的灵敏度达 36.1, 是普通沉淀法 SnO₂ 粉体的 7.9 倍。同时具有较好的气敏选择性, 稳定性以及快速的响应-恢复特性。高气敏性源于高比表面积和方便的电荷收集与传输。

参考文献

- [1] ALRAMMOUZ R, PODLECKI J, HABCHI R, et al. A review on flexible gas sensors: from materials to devices[J]. *Sensors and Actuators A*, 2018, 284: 209-231.
- [2] MIRZAEI A, KIM H W, KIM S S, et al. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 4342-4370.
- [3] CHENG J P, WANG J, LI Y, et al. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 44: 1-22.
- [4] DAS S, JAYARAMAN V. SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 66: 112-255.
- [5] ZOLLER F, BOHM D, FATTAKHOVA-ROHLFING D, et al. Tin oxide based nanomaterials and their application as anodes in lithium-ion batteries and beyond[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12 (18): 4140-4159.
- [6] AL-HAMDI A M, RINNER U, SILLANPAA M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 107: 190-205.
- [7] ZAINUDIN S N F, ABDULLAH H, MARKOM M. Electrochemical studies of tin oxide based-dye-sensitized solar cells (DSSC): a review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(6): 5342-5356.
- [8] 莫以豪, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 264.
MO Y H, LI B R, ZHOU G L. Semiconductor ceramics and sensitive components[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983: 264.
- [9] KOROTCENKOV G, CHO B K. Bulk doping influence on the response of conductometric SnO₂ gas sensors: understanding through cathodoluminescence study[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 196: 80-98.
- [10] WANG H K, ROGACH A L. Hierarchical SnO₂ nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1): 123-133.
- [11] ZHAO R J, WAND Z Z, WANG Y D, et al. 'Green' prepare SnO₂ nanofibers by shaddock peels: application for detection of volatile organic compound gases[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(3): 3032-3044.
- [12] WANG F P, HU K L, LIU H C, et al. Low temperature and fast response hydrogen gas sensor with Pd coated SnO₂ nanofiber rods[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (11): 7234-7242.
- [13] CHEN Z H, HU K Y, WAND Z, et al. Hydrogen sensors based on Pt-decorated SnO₂ nanorods with fast and sensitive room-temperature sensing performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 811: 152086.
- [14] 李立珺, 苗瑞霞, 张霞. 氧化锡纳米线的制备及其乙醇气体敏感性能[J]. *材料工程*, 2019, 47(6): 82-87.
LI L J, MIAO R X, ZHANG X. Preparation and ethanol gas sensor properties of SnO₂ nanowires[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(6): 82-87.
- [15] JIA X L, WAND N, TIAN J L, et al. A highly sensitive gas sensor employing biomorphic SnO₂ with multi-level tubes/pores structure: biotemplated from waste of flax[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(35): 19993-20001.
- [16] WAND L W, JIN H, WAND Y H, et al. Directly transforming SnS₂ nanosheets to hierarchical SnO₂ nanotubes: towards sensitive and selective sensing of acetone at relatively low operating temperatures[J]. *Sensors and Actuators B*, 2019, 292: 148-155.
- [17] CHOI P G, SHIRAHATA N, MASUDA Y, et al. SnO₂ nanosheets for selective alkene gas sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(4): 1820-1827.
- [18] MOON C S, KIM H R, LEE J H, et al. Highly sensitive and fast responding CO sensor using SnO₂ nanosheets[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 131(2): 556-564.
- [19] CHEN W W, QIN Z J, SONG H Z, et al. Promotion on acetone sensing of single SnO₂ nanobelt by Eu doping[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 1-7.
- [20] LI S H, LIU Y K, WU Y M, et al. Highly sensitive formaldehyde resistive sensor based on a single Er-doped SnO₂ nanobelt[J]. *Physica B*, 2016, 489: 33-38.
- [21] ZHU K M, MA S Y, TIE Y, et al. Highly sensitive formaldehyde gas sensors based on Y-doped SnO₂ hierarchical flower-shaped nanostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 938-944.
- [22] HERMAWAN A, ASAKURA Y, YIN S, et al. One-step synthesis of micro-/mesoporous SnO₂ spheres by solvothermal method for toluene gas sensor[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15435-15444.
- [23] LI Y X, CHEN N, WAND Y D, et al. Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 238: 264-273.

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2015J01048)

收稿日期: 2020-05-09; 修订日期: 2020-11-27

通讯作者: 沈水发(1966—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向: 无机纳米功能材料的可控制备及其在气敏、光催化剂、敏化太阳能电池方面的应用, 联系地址: 福建省福州市福州大学城乌龙江北大道 2 号福州大学化学学院(350108), E-mail: sfshen@fzu.edu.cn

(本文责编: 王 晶)