

文章编号: 1673-5196(2021)06-0026-05

水热法合成 Ce-ZnSnO₃ 材料及其对正丁醇的气敏性能

薛康¹, 姜丽丽^{*1,2}, 侯新刚¹, 陈伊星¹

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325000)

摘要: 基于化工厂对正丁醇气体的实际检测需求, 采用水热法合成了一种新型的 Ce-ZnSnO₃ 材料, 通过 XRD、SEM、TEM 及 XPS 对材料的晶体结构、微观形貌以及氧缺陷含量进行了表征, 并研究了基于 Ce-ZnSnO₃ 材料作为气敏传感器涂层材料的可行性。结果表明: 在 350 °C 条件下, 该材料对体积分数 0.01% 的正丁醇气体的响应值达 2 606.473, 响应/恢复时间仅为 6 s/26 s, 同时具有优异的选择性可成为一种检测正丁醇气体的传感材料。

关键词: 水热法; ZnSnO₃; 正丁醇; 气敏传感器

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A

Hydrothermal synthesis of Ce-ZnSnO₃ material and its gas sensitivity to n-butanol gas

XUE Kang¹, JIANG Li-li^{1,2}, HOU Xin-gang¹, CHEN Yi-xing¹

(1. College of Material Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. Wenzhou Engineering Institute of Pump & Valve, Lanzhou Univ. of Tech., Wenzhou 325000, China)

Abstract: A novel Ce-ZnSnO₃ material was synthesized by hydrothermal method based on the actual detection demand of n-butanol gas in chemical plants. The crystal structure, microstructure and oxygen defect content of the material were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. The feasibility of Ce-ZnSnO₃ as coating material for gas sensor was studied. The results showed that the response of the material to n-butanol gas with concentration of 0.01% at 350 °C is 2 606.473, the response/recovery time is only 6 s/26 s, and the material has excellent selectivity, which is promised sensing material for the detection of n-butanol gas.

Key words: hydrothermal; ZnSnO₃; n-butanol; gas sensor

正丁醇是一种典型的挥发性有机物(VOCs), 在工业上常用作溶剂、增塑剂以及脱脂剂, 也是合成塑料及橡胶制品的原料^[1]。然而, 在正丁醇的生产、运输以及使用过程中始终存在着泄露隐患, 其挥发出来的蒸汽会麻痹人类的中枢系统、刺激皮肤以及呼吸系统^[2]。因此, 开发一款具有高响应值、高选择性且能快速响应/恢复的正丁醇气体传感器对保护环境与人类健康有着十分重要的现实意义。

复合型金属氧化物 ZnSnO₃ 拥有高的电子传递速率及化学响应, 十分契合半导体传感器材料的基本要求, 因而受到了越来越多的关注。近年来有多种

形貌的 ZnSnO₃ 材料应用到气敏元件中的报道, 比如, Fan 等^[3]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板合成了直径 400~600 nm 的 ZnSnO₃ 空心微球, 获得了对丁烷相对高的响应, 但存在工作温度高的缺陷。Zeng 等^[4]采用水热法合成了尺寸 200~400 nm 的空心立方结构 ZnSnO₃, 其对 H₂S 的选择性相对提高, 但重复性差却限制了它的使用寿命。Jia 等^[5]采用原位沉淀法成功制备了具有层级结构的 ZnSnO₃ 微球, 实现了对甲醛的快速响应与恢复, 但却难以在复杂的气氛下稳定工作。

目前, 贵金属、异型半导体以及稀土掺杂是 ZnSnO₃ 传感材料较为广泛的改性方法。相较于其他掺杂剂, 稀土材料有着优异的储氧能力、热稳定性、电导率以及良好的氧化还原活性。金属氧化物与稀土材料的结合往往表现出优异的气敏性能。比如, Zhang 等^[8]以室温沉淀法制备了稀土掺杂 0.5% 的花

收稿日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(51764039, 52064036), 浙江省自然科学基金(LQ19E040006)

通讯作者: 姜丽丽(1982-), 女, 黑龙江虎林人, 副教授。
Email: jianglili2002@163.com

状 Ce-ZnO 材料,该气敏材料在 300 °C 条件下对乙醇气体表现出良好的选择性.Liu 等^[9]设计了一种基于 Ce-In₂O₃ 纳米球的气敏传感器,其对乙二醇气体的检测温度得到大幅下降.

吴月梅等以热蒸发法制备了一种 La-SnO₂ 纳米带,气敏测试表明,La-SnO₂ 气敏材料对乙二醇气体表现出优良的选择性.此外,Ce 离子半径(0.102 nm)与 Zn²⁺(0.074 nm)及 Sn⁴⁺(0.069 nm)有着较大的差异,当 Ce 取代 ZnSnO₃ 晶格原子时,容易引发更严重的晶格畸变,从而产生大量的晶体缺陷,而这正是提高气敏传感器性能的关键.因此,本文选择 Ce 掺杂对 ZnSnO₃ 进行改性研究.

1 实验

1.1 实验设备及试剂

实验设备主要包括:DZF-6050 型真空干燥箱(由郑州长盛实验仪器有限公司生产),TG-16W 型微量高速台式离心机(由上海泱浩仪器有限公司生产),HTL1600-60 型管式炉(由上海皓越材料技术有限公司生产),CGS-4TPs 智能气敏分析系统(由北京艾利特有限公司生产).

实验试剂:锡酸钠(NaSnO₃ · 3H₂O)、醋酸锌(Zn(AC)₂ · 2H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸铈(Ce(NO₃)₃ · 6H₂O)以及无水乙醇(C₂H₅OH).所有实验试剂均购自天津化学试剂厂且均为分析纯级别.

1.2 Ce-ZnSnO₃ 材料的制备

首先将 0.8 g 的 NaSnO₃ · 3H₂O 与 0.659 g 的 Zn(AC)₂ · 2H₂O 分别溶解在 30 mL 蒸馏水中并标记为 A 与 B.在磁力搅拌条件下,将 A 逐滴加入 B 中.完成后以原子比 α(Ce)/α(Sn) = 1/200 的比例加入相应的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O,继续反应 30 min 后将混合液移入聚四氟反应釜中,在真空干燥箱中 160 °C 条件下保温 12 h.水热反应完成后,倒掉上层清液并用去离子水洗去杂质离子并烘干.干燥后的白色粉末于管式炉 550 °C、氩气氛围下煅烧 3 h(此过程升温速率设定为 5 °C/min),完成后即得到白色粉末状 Ce-ZnSnO₃ 材料.采用相同的方法,只是在制备过程中不添加 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 得到纯 ZnSnO₃ 材料.

1.3 表征技术

材料晶体结构通过德国布鲁克生产的 D8/axs 型 X 射线衍射仪来表征,在 10°~70°扫描,扫描速率为 5 (°)/min.微观形貌及元素分布通过日本生产的 SM-6700F 型扫描电子显微镜、JEM-2010 型透射镜来表征.材料的氧缺陷通过美国生产的 Thermo

ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪来表征.

1.4 气敏元件的制备

称取 5 mg 纯 ZnSnO₃ 粉末状材料置于玛瑙研磨钵中,充分研磨之后滴加 10 mL C₂H₅OH,再次研磨至形成均匀悬浮液,静置一段时间后,用滴管吸取上层混合液并均匀滴定在金叉指电极上.再将金叉指电极片置于 60 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h,完成后将其放入到气敏测试设备中的老化系统中老化 3 天.最后将老化完成的金叉指电极片接入到气敏测试系统的测试腔中进行气敏性能测试.Ce-ZnSnO₃ 材料气敏元件的制备过程与纯 ZnSnO₃ 相同.传感器的响应值定义为:

$$S = R_a / R_g \quad (1)$$

其中: R_a 代表气敏元件在空气中的阻值; R_g 代表气敏元件在正丁醇气体中的阻值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 样品的 X 射线衍射图谱.两种样品的衍射峰都与钙钛矿型 ZnSnO₃ 相相吻合,此外根据 Ce-ZnSnO₃ 衍射峰的宽化现象,推断 Ce-ZnSnO₃ 材料具有更小的晶粒尺寸,结合谢乐公式:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

式中: D 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.154\ 056$; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角.

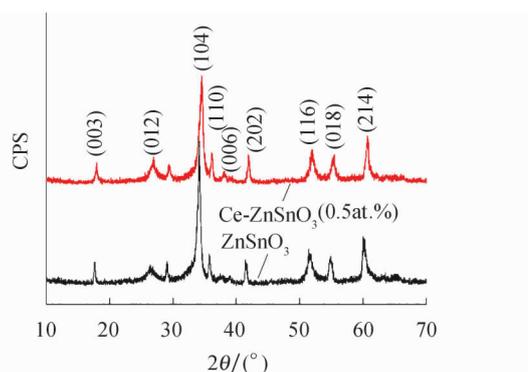


图 1 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of ZnSnO₃ and Ce-ZnSnO₃

计算了两种样品的晶粒尺寸,得出 ZnSnO₃ 为 0.153 nm, Ce-ZnSnO₃ 为 0.127 nm.表明 Ce 能抑制 ZnSnO₃ 基体的生长.Ce-ZnSnO₃ 的 X 射线衍射图谱中没有发现有关 Ce 及其化合物的衍射峰存在,这可能是由于 Ce 添加含量过少所致.对比纯 ZnSnO₃ 与 Ce-ZnSnO₃ 各晶面衍射峰对应的衍射角角度,可以很明显发现 Ce-ZnSnO₃ 材料的衍射峰向高角度偏移,这是因为 Ce³⁺ 与 Zn²⁺ 及 Sn⁴⁺ 离子半径相差

较大,取代 $ZnSnO_3$ 相中的 Sn 与 Zn,引起 $ZnSnO_3$ 晶格参数发生了变化^[8].

2.2 SEM 分析

图 2 为纯 $ZnSnO_3$ 与 $Ce-ZnSnO_3$ 的 SEM、TEM 图像及元素分布图,如图 2a 所示, $ZnSnO_3$ 呈现出规则的片层状,并且有明显的团聚现象.图 2b 为 $Ce-ZnSnO_3$ 的 SEM 图像,可以发现 Ce 的掺杂对 $ZnSnO_3$ 的外观产生了一定影响,团聚现象明

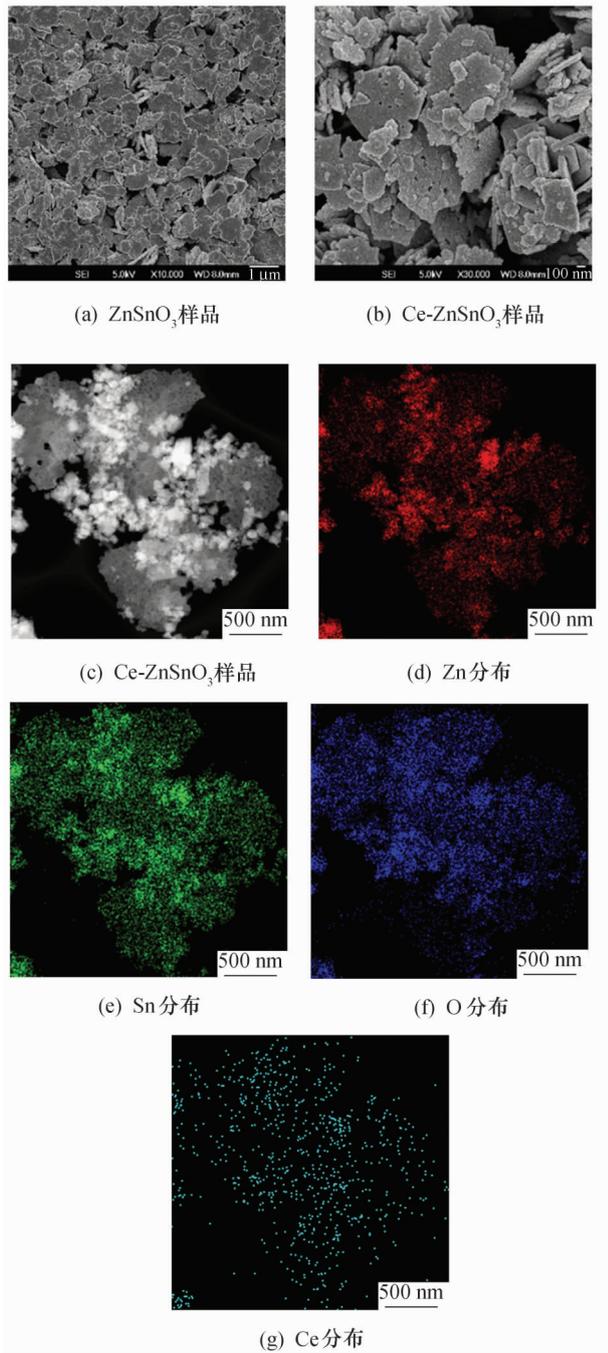


图 2 $ZnSnO_3$ 及 $Ce-ZnSnO_3$ 的扫描,透射电镜图像及 $Ce-ZnSnO_3$ 中的元素分布图

Fig.2 SEM and TEM images of $ZnSnO_3$ and $Ce-ZnSnO_3$, and the elements mapping for $Ce-ZnSnO_3$

显减弱,片层大小差异变得很大,其中存在更多的尺寸较小的 $Ce-ZnSnO_3$,这与 XRD 表征结果一致.图 2c 为 $Ce-ZnSnO_3$ 的 TEM 图像,可以看出, $Ce-ZnSnO_3$ 仍呈薄片分布.此外,对 $Ce-ZnSnO_3$ 中所含的元素种类进行了分析,结果如图 2d~g 所示,样品中包含 Zn、Sn、O、Ce 四种元素,结合 XRD 表征结果,证实了 $Ce-ZnSnO_3$ 材料的成功制备.此外能看出 Ce 元素的含量要远低于其他三种元素,这与最初复合材料设计中 Ce 的低含量是吻合的.

2.3 XPS 分析

为了表征 Ce 掺杂 $ZnSnO_3$ 所带来的晶体缺陷,对 $ZnSnO_3$ 及 $Ce-ZnSnO_3$ 进行 XPS 分析. $ZnSnO_3$ 中 $O1s$ 高分辨图谱如图 3a 所示.位于结合能 530.41、531.12、532.52 eV 处的三个峰分别对应于晶格氧、空位氧与化学吸附氧,峰面积占比分别为 51.5%、38.1%及 10.4%,图 3b 为 $Ce-ZnSnO_3$ 材料中 $O1s$ 的高分辨图谱,其晶格氧、空位氧与化学吸附氧三个峰面积占比分别为 33.8%、52.6%及 13.6%,对应于结合能 530.26、530.74、532.18 eV 处.可以看出,Ce 的掺杂使 $ZnSnO_3$ 中氧空位与化学吸附氧含量明显提高.

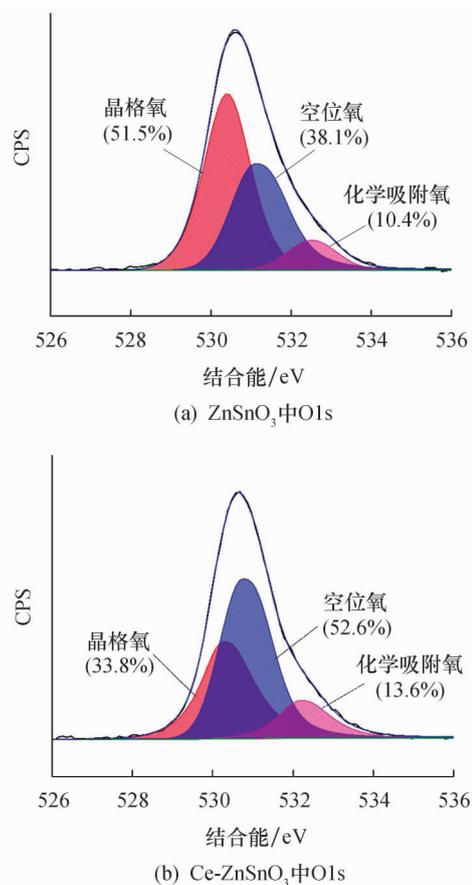


图 3 $ZnSnO_3$ 及 $Ce-ZnSnO_3$ 中的 $O1s$ 高分辨图谱
Fig.3 $O1s$ of $ZnSnO_3$ and $Ce-ZnSnO_3$

2.4 气敏性能研究

图 4a 为 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 材料的温度响应测试曲线,两种材料的响应值均随温度的升高呈现出半导体氧化物气敏材料共有的特征(增加→最大值→减少趋势),这是因为一方面气体分子需要加热获取能量来克服活化能势垒与半导体氧化物表面的吸附物种进行氧化还原反应;另一方面过高的温度又使气体分子吸附能力降低,造成气敏材料利用率降低.两种材料的最佳工作温度分别为 375、350 °C,相对应的响应值分别为 245.277 与 2 606.473.复合材料的响应值约为纯 ZnSnO₃ 材料的 10.63 倍,最佳工作温度下降了 25 °C.后续测试将在最佳工温度下对气敏材料的其他性能进一步测试.图 4b 为 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 材料的响应值与气体浓度曲线.可以看出,Ce-ZnSnO₃ 材料响应值增长速率明显快于 ZnSnO₃ 材料;另外,随着正丁醇浓度增加,响应值增长速率呈现出先增大后减小的趋势,原因在于随着正丁醇气体分子数量的增加,越来越多的气体分子占据了传感材料表面数量有限的吸附位点,导致后续的正丁醇分子难以被吸附,表现为传感材料响应值增加趋势变缓.

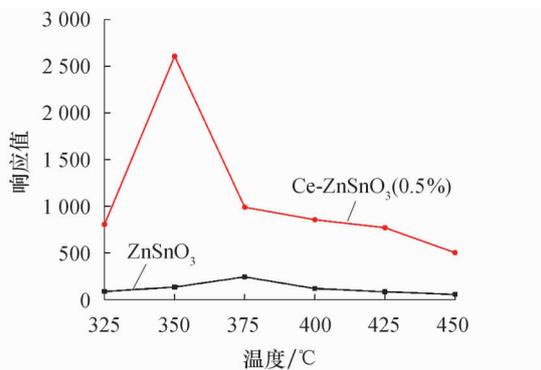
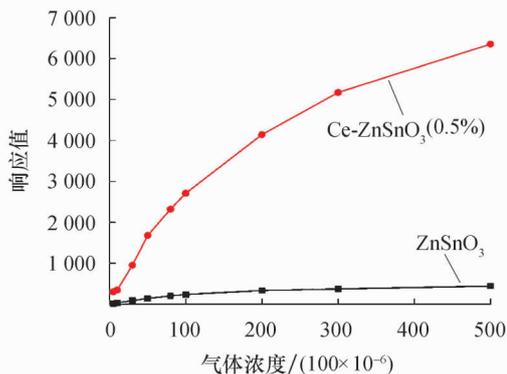


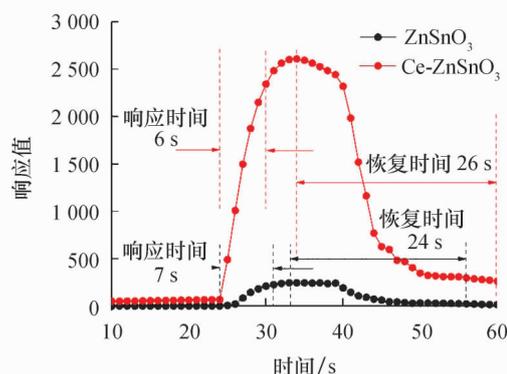
图 4 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 对体积分数为 0.01% 的正丁醇气体的温度响应曲线

Fig. 4 Temperature response curves of ZnSnO₃ and Ce-ZnSnO₃ to n-butanol gas with a concentration 0.01%

响应时间定义为从接触目标气体到气敏元件开始响应并达到响应值最大值 90% 所需要的时间,恢复时间定义为脱离目标气体开始到气敏元件的电阻恢复到最大阻值 10% 所需的时间^[11].图 5 比较了 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 材料在最佳工作温度下对体积分数为 0.01% 正丁醇气体的响应/恢复曲线.可以看出,Ce-ZnSnO₃ 材料的响应/恢复时间(6 s/26 s)相较于纯 ZnSnO₃ (7 s/24 s) 没有发生明显变化,但值得注意的是 Ce-ZnSnO₃ 气敏材料对正丁醇气体的响应值却大大增加.



(a) 灵敏度与正丁醇浓度曲线



(b) ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 的动态响应

图 5 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 对体积分数为 0.01% 的正丁醇气体的浓度响应测试

Fig. 5 Concentration response test of ZnSnO₃ and Ce-ZnSnO₃ to n-butanol gas with a concentration of 0.01%

图 6 比较了纯 ZnSnO₃ 与 Ce-ZnSnO₃ 材料在最佳工作温度下对体积分数为 0.01% 的氨气、甲醇、丙酮、正丁醇、乙醇及甲醛六种气体的响应值以评估两种气敏材料的选择性.可以看出:与纯 ZnSnO₃ 相比,Ce-ZnSnO₃ 材料明显提升了对正丁醇、丙酮气体的响应值,而对其他气体几乎不产生变化.与对正丁醇(2 606.473)的高响应值相比,Ce-ZnSnO₃ 材料对丙酮的响应值(298.628)较低,对氨气(2.712)、甲醇(6.984)、乙醇(33.15)和甲醛

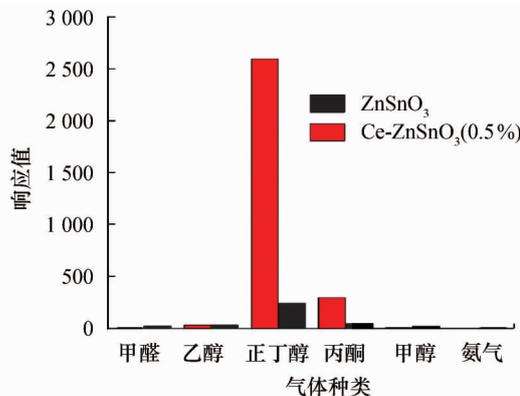


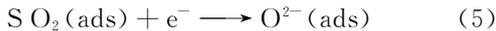
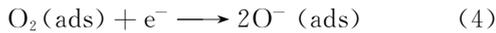
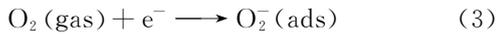
图 6 ZnSnO₃ 及 Ce-ZnSnO₃ 的选择性测试结果

Fig. 6 Selectivity test results of ZnSnO₃ and Ce-ZnSnO₃

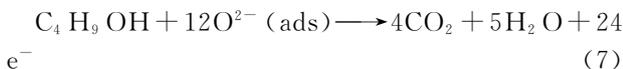
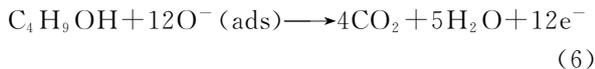
(4.959)几乎不响应,表明在实际应用中对正丁醇的检测具有应用价值.

3 气敏机理分析

在空气环境中,ZnSnO₃表面的活性位点会吸附空气中的氧分子并在加热条件下电离为三种不同的氧物种(O₂⁻、O⁻、O²⁻),这一过程涉及到的S化学方程式如式(3~5)所示^[12]:



当温度低于150℃时,主要发生方程式(3)的反应;当温度高于300℃时,主要发生方程式(5)的反应.在形成氧物种的同时,ZnSnO₃导带内的电子被消耗,载流子浓度降低,表现为气敏元件阻值增加.当系统注入正丁醇气体时,正丁醇气体将与电离形成的氧物种发生氧化还原反应,形成的电子补充到ZnSnO₃导带中,载流子浓度升高,表现为气敏元件阻值降低.结合温度响应测试结果,所制备的四种复合材料最佳工作温度均在300℃以上,所以这一过程发生的化学反应主要为^[13]:



相较于纯ZnSnO₃材料而言,Ce-ZnSnO₃材料中的空位氧比例由38.1%上升到52.6%,这意味着在空气环境中,更多的氧分子将从ZnSnO₃导带中俘获自由电子,载流子浓度因此变得更低,而形成的电子耗尽层将变得更厚,因此Ce-ZnSnO₃材料在空气中将拥有更大的阻值.同时化学吸附氧的比例由10.4%上升到13.6%,在正丁醇氛围中,更多的氧物种与正丁醇气体反应,将促使更多的电子返还至ZnSnO₃导带中,从而使得电子耗尽层将变得更薄,因此Ce-ZnSnO₃材料在正丁醇气体中具有更低的阻值,从而提高了传感器对正丁醇的响应^[8].

4 结论

利用水热法成功制备了二维片层状ZnSnO₃及Ce-ZnSnO₃材料,研究了两种材料的结构特征及气敏性能,根据其内在联系对气敏机理进行了分析,得出以下结论:

1) 基于Ce-ZnSnO₃材料的气敏元件对正丁醇气体显示出更优异的气敏性能,其对体积分数为0.01%的正丁醇气体响应值高达2 606.473,同时具有快速响应/恢复的特征(6 s/26 s)及优异的选择性.

2) Ce⁴⁺与Sn⁴⁺及Zn²⁺离子半径差异较大,Ce取代ZnSnO₃晶格中的Sn及Zn形成替位式杂质的同时引起更严重的晶格畸变,形成大量的晶体缺陷.使XRD检测中Ce-ZnSnO₃的衍射峰向高角度偏移以及XPS中空位氧含量增加,使得Ce-ZnSnO₃材料对丙酮气体的气敏性能大幅增加.

参考文献:

- [1] LIU X, CHEN N, XING X X, *et al.* A high-performance n-butanol gas sensor based on ZnO nanoparticles synthesized by a low-temperature solvothermal route [J]. RSC Advances, 2015, 5(67): 54372-54378.
- [2] WOLKOFF P, NIELSEN G D. Organic compounds in indoor air—their relevance for perceived indoor air quality [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(26): 4407-4417.
- [3] FAN H T, ZENG Y, XU X J, *et al.* Hydrothermal synthesis of hollow ZnSnO₃ microspheres and sensing properties toward butane [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 153(1): 170-175.
- [4] ZENG Y, ZHANG K, WANG X L, *et al.* Rapid and selective H₂S detection of hierarchical ZnSnO₃ nanocages [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 159(1): 245-250.
- [5] JIA X H, TIAN M G, ZHANG Z, *et al.* Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on in situ precipitation synthesis of ZnSnO₃ microspheres [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(8): 6224-6231.
- [6] ZHANG J, KUMAGAI H, YAMAMURA K, *et al.* Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO₂ nanocrystals with cubic facets [J]. Nano Letters, 2011, 11(2): 361-364.
- [7] Ag 纳米颗粒修饰对 La 掺杂 ZnO 纳米棒光催化性能的影响 [J]. 兰州理工大学学报, 2021, 47(1): 28-35.
- [8] ZHANG Y Q, LIU Y Y, ZHOU L S, *et al.* The role of Ce doping in enhancing sensing performance of ZnO-based gas sensor by adjusting the proportion of oxygen species [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 991-998.
- [9] LIU X J, LI J, JIANG X M, *et al.* Synthesis of Ce-doped In₂O₃ nanostructure for gas sensor applications [J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 478-484.
- [10] 吴月梅, 刘应开, 张恒, 等. 相空间中稀土 La³⁺ 掺杂的单片 SnO₂ 纳米带的气敏特性研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(21): 21064-21068.
- [11] 任文强, 宋金玲, 张胤, 等. 水热法制备稀土元素复合氧化铈及其气敏性能 [J]. 稀土, 2015, 36(4): 88-92.
- [12] TOMBAK A, OCAK Y S, BAYANSAL F. Cu/SnO₂ gas sensor fabricated by ultrasonic spray pyrolysis for effective detection of carbon monoxide [J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 1075-1082.
- [13] WANG J, ZHENG Z, AN D M, *et al.* Highly selective n-butanol gas sensor based on porous In₂O₃ nanoparticles prepared by solvothermal treatment [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 83: 139-143.