

Zn₂SnO₄ 多面体的水热合成及气敏性能研究

王彩红

(滨州学院化学化工学院 滨州市材料化学重点实验室, 滨州 256600)

摘 要 采用水热法合成了锡酸锌(Zn₂SnO₄)多面体,通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜对其物相和形貌进行了表征,并测试了基于 Zn₂SnO₄ 多面体所制得的气敏元件的气敏性能。研究表明,气敏元件对乙醇具有良好的选择性,在 300℃ 的最佳工作温度下,气敏元件对浓度为 1000mg/L 的乙醇气体的灵敏度达到 19.2。

关键词 Zn₂SnO₄, 多面体, 水热合成, 气敏性能

Synthesis of Zn₂SnO₄ polyhedron by hydrothermal method and its gas sensing property

Wang Caihong

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Binzhou Key Laboratory of Material Chemistry, Binzhou University, Binzhou 256600)

Abstract Zn₂SnO₄ polyhedrons were synthesized by hydrothermal method. The phase and morphology were characterized by XRD and SEM. The sensitivity of gas sensor based on Zn₂SnO₄ polyhedrons was detected. The experimental results showed that the sensor selectivity to ethanol was very well. The sensitivity of sensor to 1000mg/L ethanol reached 19.2 at 300℃.

Key words Zn₂SnO₄, polyhedron, hydrothermal synthesis, gas sensing property

随着工业发展和人们环保意识的提高,对有毒有害、易燃易爆气体的检测及监控已引起极大的关注。金属氧化物半导体气体传感器作为一种重要的气体检测装置,因其灵敏度高、能耗低和制作简单等优点,在空气监测、生物工程、医药检测、食品工业和采矿业等领域占有举足轻重的地位^[1-5]。近年来,一些新型的三元复合金属氧化物已被发现具有良好的气敏性能。锡酸锌(Zn₂SnO₄)是禁带宽度为 3.6eV 的 n 型半导体氧化物^[6],由于其高的电子迁移率和半导体性能,使其成为一种优良的气敏材料,对乙醇^[7-9]、三乙胺^[10]和二氧化氮^[11]等气体具有良好的气敏性能。本研究采用水热法合成了 Zn₂SnO₄ 多面体并研究了其气敏性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸锌[Zn(Ac)₂·2H₂O]、四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试

剂有限公司。

聚四氟乙烯内衬的高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;恒温磁力搅拌器(JB-2 型)、酸度计(PHS-3C 型),上海仪电科学仪器有限公司;数显电热恒温干燥箱(101-1S 型),上海昕仪仪器仪表有限公司;气敏元件测试仪(WS-30A 型),郑州炜盛电子科技有限公司。

1.2 样品制备

称取 0.430g 醋酸锌和 0.352g 四氯化锡溶于 25mL 的蒸馏水中,得到澄清溶液。再称取 1.0g CTAB 加入上述溶液中,加热搅拌使其溶解。磁力搅拌下逐滴加入 2mol/L 氢氧化钠溶液,调 pH 至 13。将得到的浆状物转移至 50mL 的反应釜中,220℃ 加热 3d,自然冷却至室温后,用无水乙醇、蒸馏水洗涤过滤、最后在 80℃ 的烘箱中干燥,即制得 Zn₂SnO₄。

1.3 样品表征

采用粉末 X 射线衍射仪(D/max2200 型,日本理学公司)对样品进行物相分析。采用场发射扫描

电子显微镜(JSM-6700F 型,日本电子株式会社)观察样品的形貌。

1.4 气敏性能测试

采用旁热式气敏元件制作工艺制作气敏元件。取少量样品与适量松油醇混合研磨后均匀地涂在两端带有金电极和铂丝的氧化铝(Al_2O_3)陶瓷管外,即制得旁热式气敏元件。将涂装好的陶瓷管放在箱式高温炉中,500℃ 烧结 2h,冷却后将四根细丝焊接在六角底座,镍-铬合金丝的螺旋部分作为加热丝穿过陶瓷管,通过调节加热丝的电压来改变气敏元件的工作温度。

采用气敏元件测试仪(WS-30A 型,郑州炜盛电子科技有限公司)用静态配气法对气敏元件进行气敏测试。测定气敏元件在还原性气体中的灵敏度。灵敏度计算见式(1)。

$$S = R_a / R_g \tag{1}$$
式中, S 为气敏元件在还原性气体中的灵敏度; R_a 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和被测气体中的电阻值, $M\Omega$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Zn_2SnO_4 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, Zn_2SnO_4 的特征衍射峰的位置与标准谱图(JCPDS 卡片 24-1470)相吻合,无其他杂质峰存在, Zn_2SnO_4 的衍射峰尖锐,说明其结晶性良好。

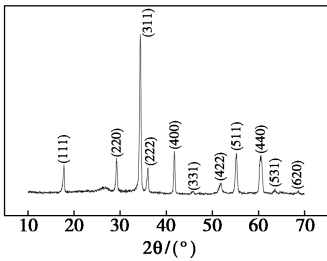


图 1 Zn_2SnO_4 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

Zn_2SnO_4 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,

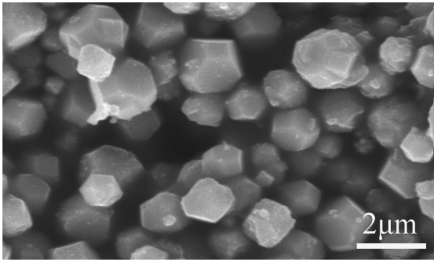


图 2 Zn_2SnO_4 的 SEM 图

Zn_2SnO_4 为多面体结构,可见四边形或六边形的面,多面体尺寸在 1~2 μm 之间。

2.3 气敏性能分析

2.3.1 工作温度对气敏性能的影响

在乙醇、丙酮和苯 3 种气体浓度均为 1000mg/L 条件下,气敏元件在不同工作温度下、对不同气体的灵敏度见图 3。从图可以看出,气敏元件对苯的灵敏度受温度的影响很小,几乎没有敏感性能;对乙醇和丙酮 2 种气体的灵敏度随着工作温度的上升而呈增长态势,在 300℃ 达到最大值,气敏元件对乙醇的灵敏度为 19.2,远大于对丙酮和苯的灵敏度,因此气敏元件在 300℃ 时对乙醇具有较好的选择性;随着工作温度继续升高,气敏元件对气体的灵敏度却呈下降态势,300℃ 即为气敏元件对乙醇和丙酮的最佳工作温度。

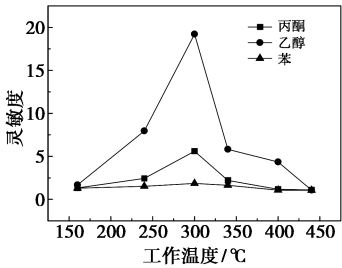


图 3 气敏元件在不同工作温度下、对不同气体的灵敏度

2.3.2 乙醇气体浓度对气敏性能的影响

在 300℃ 的最佳工作温度条件下,气敏元件对不同浓度乙醇气体的灵敏度曲线见图 4。从图可以看出,随着乙醇气体浓度增大,气敏元件的灵敏度呈增长态势;乙醇气体浓度在 100~500mg/L 时,气敏元件灵敏度增长幅度较大;在浓度为 500~1000mg/L 时,气敏元件的灵敏度增长幅度较为平稳,可能是乙醇气体浓度较大时,气敏元件对气体的吸接近饱和;在乙醇气体浓度为 1000mg/L 时,气敏元件的灵敏度达到 19.2。

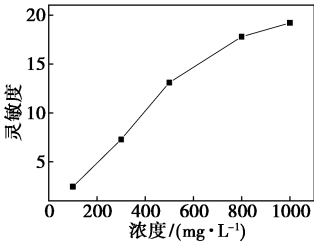


图 4 气敏元件对不同浓度乙醇气体的灵敏度曲线图

2.3.3 响应-恢复曲线

气敏元件在 300℃ 对 300mg/L 乙醇气体的响应-恢复曲线见图 5。从图可以看出,气敏元件一接

触乙醇气体,灵敏度迅速上升,响应时间为 22s;当气敏元件一脱离乙醇气体,灵敏度迅速下降,恢复时间为 12s,气敏元件具有良好的响应恢复性能。

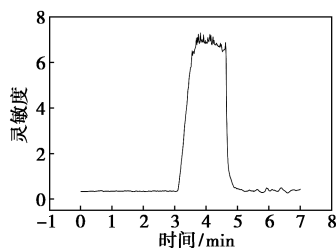


图 5 气敏元件在 300℃对 300mg/L 乙醇气体的响应-恢复曲线图

2.4 气敏机理分析

Zn_2SnO_4 是一种 n 型半导体,属于表面电阻控制型。气体检测机理是建立在元件在空气和目标气体中电阻变化的基础上。当气敏元件暴露在空气中,其表面吸附的氧气会从 Zn_2SnO_4 导带中俘获电子形成 O_2^{n-} ,导致导带中的电子浓度降低,电阻增大。当气敏元件接触乙醇等还原性气体时,吸附的 O_2^{n-} 很容易与还原性气体反应,使电子返回 Zn_2SnO_4 导带,从而使电阻减小。

3 结论

采用水热法合成了粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的 Zn_2SnO_4 多面体,制成的气敏元件对乙醇具有较高的选择性和快速的响应恢复特性,有望成为酒敏传感器的潜在材料。

参考文献

[1] Franke M E, Koplin T J, Simon U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter[J]. Small, 2006, 2(1): 36-50.

[2] Stewart M E, Anderton C R, Thompson L B, et al. Nanostructured plasmonic sensors[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(2): 494-521.

[3] Simmons E M, Hardin A R, Guo X. Rapid construction of the cortis-tatin pentacyclic core[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(35): 6650-6653.

[4] Neethirajan S, Jayas D S, Sadistap S. Carbon dioxide (CO_2) sensors for the agri-food[J]. Food and Bioprocess Technology, 2009, 2(2): 115-121.

[5] Bhattacharyya P, Basu P K, Saha H, et al. Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol-gel method[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2007, 124(1): 62-67.

[6] Tan B, Toman E, Li Y, et al. Zinc stannate (Zn_2SnO_4) dye-sensitized solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(14): 4162-4163.

[7] Tharsika T, Haseeb A S M A, Akbar S A, et al. Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 455-462.

[8] Wang W C, Chai H D, Wang X B, et al. Ethanol gas sensing performance of Zn_2SnO_4 nanopowder prepared via a hydrothermal route with different solution pH values[J]. Applied Surface Science, 2015, 341: 43-47.

[9] An D M, Mao N, Deng G Z, et al. Ethanol gas-sensing characteristic of the Zn_2SnO_4 nanospheres[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3535-3541.

[10] Zhao Q Q, Ju D X, Song X F, et al. Polyhedral Zn_2SnO_4 : synthesis, enhanced gas sensing and photocatalytic performance[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2016, 132 (229): 627-634.

[11] Chen C, Li G Z, Li J H, et al. One-step synthesis of 3D flower-like Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1857-1862.

收稿日期: 2016-10-18

修稿日期: 2017-11-13

化学所在有机超导体研究中取得重要进展

1964年,美国科学家 Little 理论预测有机化合物具有超导电性,并且其超导转变温度可达到室温,这极大地激发了研究者们对有机超导体的研究热情。第一个有机超导体发现于 20 世纪 80 年代,发展至今,有机超导体主要有三大类:类似 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 的有机电荷转移盐、基于碳材料的超导体和有机并苯类化合物的超导体。由于有机超导体具有低维性、强的电子-电子相互作用以及电子-声子相互作用等特性,在有机超导体中观察到了三维量子效应、自旋液体行为等新奇的物理现象。为了追求更高超导转变温度的超导材料,寻找新的有机超导体材料体系仍然是超导研究重要的目标。

最近,在国家自然科学基金委、科技部和中国科学院的大力支持下,化学研究所有机固体国家重点实验室

和物理研究所超导国家重点实验室的研究人员合作发现具有 Cu-BHT 结构的薄膜电阻在 0.25K 以下降到了零,进入超导态,在交流磁化率测试中观测到的抗磁转变以及比热测试中观测到的相变,证实了 Cu-BHT 是转变温度为 0.25K 的超导体。同时,利用 STEM 直接观测到 Cu-BHT 的原子像,证实了其完美的 Kagome 结构。这种 Kagome 格子可能导致了 Cu-BHT 在低温下的自旋涨落行为。虽然超导转变温度较低,但 Cu-BHT 是第一个金属有机配位聚合物超导体,其出现扩展了有机超导体的材料体系,为有机超导体的研究提供了新的可能性;而在 Cu-BHT 中观测到的低温下的自旋扰动也预示着 Cu-BHT 中可能出现更多新奇的量子凝聚态。(新型)