Rh掺杂SnO₂纳米纤维的制备及气敏性能研究

贾家宁

天津工业大学物理科学与技术学院,天津

收稿日期: 2024年6月1日; 录用日期: 2024年7月9日; 发布日期: 2024年7月18日

摘要

采用静电纺丝技术制备了未掺杂和Rh掺杂的SnO₂纳米纤维。经过Rh的掺杂处理,仍保持着纤维状的形态特征。随后,我们对这些纳米纤维的气敏性能进行了深入且系统的研究。实验结果表明,相较于未掺杂的SnO₂纳米纤维,Rh掺杂的SnO₂纳米纤维对100 ppm丙酮的响应显著提升,达到了90.54%,这一数值是未掺杂的3倍。此外,值得注意的是,Rh掺杂的SnO₂纳米纤维对乙醇的交叉响应有所降低,显示出更高的选择性,而纯SnO₂纳米纤维则无法有效区分乙醇和丙酮气体,缺乏选择性检测能力。

关键词

静电纺丝, Rh掺杂SnO2, 纳米纤维, 丙酮, 气体传感器

Preparation of Rh-Doped SnO₂ Nanofibers and Study on Gas Sensitivity

Jianing Jia

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Jun. 1st, 2024; accepted: Jul. 9th, 2024; published: Jul. 18th, 2024

Abstract

Undoped and Rh-doped SnO_2 nanofibers were prepared by electrostatic spinning technique. After Rh doping treatment, the fibrous morphological characteristics were still maintained. Subsequently, we conducted an in-depth and systematic study on the gas-sensitive properties of these nanofibers. The experimental results showed that compared with the undoped SnO_2 nanofibers, the response of Rh-doped SnO_2 nanofibers to 100 ppm acetone was significantly enhanced to 90.54%, a value three times higher than that of the undoped ones. In addition, it is worth noting that the Rh-doped SnO_2 nanofibers showed a reduced cross response to ethanol, showing higher selectivity, whereas the pure SnO_2 nanofibers were unable to effectively differentiate between ethanol and acetone gases, and lacked the ability to selectively detect them.

Keywords

Electrostatic Spinning, Rh-Doped SnO₂, Nanofibers, Acetone, Gas Sensor

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

近年来,基于金属氧化物半导体的气体传感器由于其操作简单、功耗低、成本低等特点,以及在有 毒或可燃性气体泄漏实时监测中的高灵敏度和广泛应用,其相关研究日益受到人们的关注。氧化物半导 体气体传感器的传感机理已经研究了几年,现在许多研究者认为气体分子与表面化学吸附的氧之间的相 互作用是导致电阻变化的主要原因。因此,传感器的气敏性能与气敏材料的形貌、化学成分和微观结构 密切相关。在开发具有增强气敏性能的氧化物半导体的驱动力的推动下,人们在设计具有复杂结构或配 置的新型纳米材料方面付出了巨大的努力。在过去的几十年中,氧化物半导体材料的研究一直备受关注, 特别是 ZnO、SnO₂、α-Fe₂O₃、NiO、WO₃、In₂O₃等[1]-[5]。SnO₂是一种 n 型宽禁带半导体,其禁带宽度 在 300 K 时达到了 3.6 eV,这使得它在高温和强光照条件下仍能保持稳定[6]。此外, SnO2的电子迁移率 高达 160 cm²/Vs, 这意味着在电场作用下, 电子在 SnO₂ 中的移动速度非常快, 有利于实现高速的电子传 输。同时,SnO₂还具有较高的化学和热稳定性,能够抵抗化学腐蚀和高温氧化,因此在恶劣环境下也能 保持稳定的性能。这些显著的特性使 SnO2 成为一种非常有前途的气体传感器基半导体。基于纳米材料的 性能强烈依赖于其形貌这一事实,各种方法被用于合成不同尺寸和形态的 SnO₂纳米结构。此外,众所周 知,电阻式气体传感器的工作原理是由于表面气固相互作用引起载流子的变化。考虑到这一点,通过共 价掺杂调节载流子浓度的方法应该是改善气敏性能的有效途径。Rh 在许多领域被认为是一种催化剂。对 于气体传感器, Rh 已被用于提高传感材料对几种气体的选择性和灵敏度, 如 TMA、乙醇等。然而, 据 我们所知,目前有关 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的丙酮传感性能的报道很少。本文合成了未掺杂和 Rh 掺杂 的 SnO₂纳米纤维,比较和评价了 SnO₂纳米纤维的结构特征和气敏性能。同时,考察了 Rh³⁺对 SnO₂纳米 材料气敏性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

去离子水、无水乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、二水合氯化亚锡、三水合三氯化铑、聚乙烯吡咯烷酮, 以上药品均为分析纯等级无需进行下一步提纯,实验所需的去离子水均为实验室仪器所制备。

2.2. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的制备

将 4 mmol SnCl₂-2H₂O 和 0.02 mmol RhCl₃-3H₂O 溶于由 10 mL DMF 和 10 mL 乙醇组成的溶液中。混 合物在室温下用磁力搅拌器搅拌 30 min。随后,向溶液中加入 2 g PVP,继续搅拌 10 h,形成清澈粘稠的 静电纺丝前体溶液。静置至气泡消失后,将溶液移入与喷丝头相连的 20 mL 注射器中,以 0.2 mL/h 的速 度开始注射。在整个静电纺丝过程中,电压为 20 kV,喷丝头和收集装置之间的宽度保持在 15 cm。收集 合成的 Rh 掺杂的 SnO₂纳米纤维后,在 500℃的空气环境中连续煅烧 2 h,以确保完全去除 PVP 聚合物。 经过研磨,最终得到 Rh 掺杂的 SnO₂纳米纤维粉末。图 1(a)为纳米纤维简要示意图。



Figure 1. (a) Brief schematic of Rh-doped SnO₂ nanofibers; (b) Prepared sensor element 图 1. (a) Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维简要示意图; (b) 制备好的传感器元件

2.3. 传感器元件的制备

如图 1(b)所示, 传感器元件由一个平面型多层电极(1.5 毫米×1.5 毫米×0.25 毫米)组成, 正面是两个平行的金测量电极, 反面是一个基于 Ru 的加热电极, 两者都用细长的铂丝固定在一个六边形基座上。随后, 用无水乙醇将样品细致地搅拌成糊状, 并用小刷子均匀地涂覆在金传感电极板上。然后将组件风干 24 h, 使液体完全蒸发[7] [8]。

2.4. 气敏测试系统特别说明及注意事项

整个气敏性能测试在 CGS-8 智能气敏分析测试系统上进行。最初,气体传感器被放置在一个开放的 参考玻璃容器中,当电阻稳定在测试温度时,将其迅速移动到另一个装有测试气体的玻璃容器中。在还 原性气体气氛中电阻继续增大直至稳定时,将其迅速转移到参考玻璃容器中。同时,测试系统记录了其 电阻的变化。用微注射器将目标气体(丙酮、乙醇、甲醇、甲醛、甲苯和氨气: 99.7%)溶液注入1L玻璃 容器中。注射量按公式(1)校准[9]:

$$Q = \frac{V \times C \times M}{22.4 \times d \times \rho \times 10^9} \tag{1}$$

式中, Q 为适宜的液体体积(mL)。V 为测试瓶容积(mL)。C 为分布气体浓度,单位为 ppm。M 为物质的 分子量,单位为 g/mol。D 为液体纯度(%), ρ 为液体密度(g/cm³)。

本研究在气敏测试过程中,为了更好地体现材料的性能,关于响应值计算所采用的公式(2)如下:

$$\text{Response} = \frac{R_a - R_g}{R_a} \tag{2}$$

其中, *R_a*,即传感器在空气中的电阻值,是传感器在没有任何目标气体存在时的基准电阻。*R_g*,则是传感器在目标气体中的电阻值。当传感器暴露在目标气体中时,其电阻值会发生变化,这个变化量反映了 传感器对目标气体的敏感程度。响应时间是指从注入目标气体开始,到传感器电阻达到稳定电阻值的 90% 所需的时间。恢复时间则是指从释放目标气体开始,到传感器电阻恢复到接近空气中的电阻值(通常是 *R_a* 的 90%)所需的时间。

在进行气体测试之前,将校准装置连接在测试插头处进行校准。需要注意的是,制作好的传感器需

要经过一段时间的老化才能用于测试,老化是传感器制作过程中必不可少的一个环节。

3. Rh 掺杂 SnO₂ 纳米纤维的表征与分析

3.1. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的 XRD 表征分析

未掺杂和 Rh 掺杂的 SnO₂纳米纤维的 XRD,如图 2 所示。所有衍射峰均可与 SnO₂的四方金红石结构相对应,与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS 41-1445)的记录值吻合良好。在 Rh 掺杂样品的 XRD 图谱中未观察到其他与 Rh 或 Rh 化合物相对应的相。此外,从图中可以明显的看到,通过对比 Rh 掺杂 SnO₂与纯 SnO₂纳米纤维,在(110)峰处检测到较大的角度偏移。这可能是由于 Rh³⁺和 Sn⁴⁺的半径不同。Sn⁴⁺在配位数为 6 时的半径为 0.690 Å,大于相同配位数下的 Rh³⁺(0.665Å)。因此,Sn⁴⁺被 Rh³⁺取代引起了衍射峰的高角度移动,证实了 Rh³⁺被纳入 SnO₂ 晶格中。



Figure 2. XRD images of undoped and Rh-doped SnO₂ nanofibers 图 2. 未掺杂和 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的 XRD 图像

3.2. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的 SEM 和 EDS 表征分析

图 3(a)为 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的 SEM 图像。整个样品呈现出纤维状缠绕形态,纤维直径均匀约为 500 nm。在样品中观察到纳米纤维的网状结构,这有利于待测气体从传感材料的表面扩散到内部。这些 多孔纳米纤维由许多小颗粒组成。EDS 面扫元素能谱,如图 3(b)~(d)表明,这些纳米纤维是由 Rh 掺杂的 SnO₂纳米颗粒构建的。

4. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维气敏性能测试及传感机理分析

4.1. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的气敏性能测试

为了验证 Rh 掺杂在 SnO₂纳米纤维中能有效提升 SnO₂基气体传感器的气敏性能,对未掺杂和 Rh 掺杂的 SnO₂纳米纤维传感器进行了详细的气敏测试。在 160℃~210℃的温度范围内,对两种传感器分别进行了对 100 ppm 丙酮气体的响应测试。通过这一系列的测试,我们得到了传感器气体响应与工作温度之间的关系曲线,如图 4 所示。



Figure 3. (a) SEM images of Rh-doped SnO₂ nanofibers; (b)~(d) EDS surface-scanning elemental energy spectra 图 3. (a) Rh 掺杂 SnO₂ 纳米纤维的 SEM 图像; (b)~(d) EDS 面扫元素能谱



Figure 4. Response of sensors based on undoped and Rh-doped SnO₂ nanofibers to 100 ppm acetone as a function of operating temperature **图 4.** 基于未掺杂和 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的传感器对 100 ppm 丙酮的响应随工作温度的变化

显然,所有样品的气体响应与操作温度均呈火山状线性关系,两种样品的最佳操作温度均为 190℃ (随后的测试都是在 190℃条件下进行的)。同时,由于 Rh 的掺杂,气体响应得到了很大的改善。在 190℃ 下,未掺杂和 Rh 掺杂 SnO₂对 100 ppm 丙酮的气体响应分别为 29.88%和 90.54%。结果表明,在 100 ppm 丙酮浓度下,掺杂 Rh 的 SnO₂ 传感器的响应值最高,是未掺杂 SnO₂ 传感器的 3 倍左右。

然后,测试了 Rh 掺杂 SnO2 纳米纤维对 100 ppm 丙酮的动态响应特性。从图 5 中可以看出,传感器

对丙酮气体的响应是可逆的。图中清晰地显示了基于 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的传感器在 190℃下对 100 ppm 丙酮的动态响应情况。该传感器表现出了快速响应和恢复的特性。当传感器暴露于丙酮气体中时, 其电阻值迅速下降,表示传感器对丙酮的响应迅速发生。响应时间约为 3 秒,这意味着传感器能够在短 时间内对丙酮气体做出反应,从而实现对气体的快速检测当丙酮气体被移除后,传感器的电阻值逐渐恢 复到初始状态,表示传感器对丙酮的响应结束。恢复时间约为 43 秒,虽然相对于响应时间稍长,但在实 际应用中仍然是可接受的。这一恢复时间确保了传感器在连续检测过程中能够迅速恢复到稳定状态,以 便对下一次气体暴露做出准确响应。这说明在该项工作中,传感器表现出优异的气体传感性能。

图 6 给出了响应曲线的四个可逆循环,证实了 Rh 掺杂的 SnO₂ 纳米纤维在交替暴露于空气和丙酮气体时具有优异的稳定性和可逆性。



Figure 5. Dynamic response and recovery curves of Rh-doped SnO₂ nanofiber sensors 图 5. Rh 掺杂 SnO₂ 纳米纤维传感器的动态响应和恢复曲线



Figure 6. Repeatability test curves for Rh-doped SnO₂ nanofiber sensors 图 6. Rh 掺杂 SnO₂ 纳米纤维传感器的重复性测试曲线

随后,基于未掺杂 SnO₂和 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的传感器在 190℃下对 100 ppm 各种目标气体的气体响应进行了测试。如图 7 所示, Rh 掺杂 SnO₂,对 100 ppm 丙酮的响应大大增强,高达 90.54%,相当 于未掺杂 SnO₂的 3 倍。值得注意的是, Rh 掺杂对乙醇、甲醇、甲醛、甲苯和氨气的响应也得到了显著 增强。然而,相对于丙酮气体, Rh 对其他气体反应的增强作用要小。因此,基于上述实验结果和分析,使用 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维实现对丙酮的选择性检测是完全可行的。Rh 掺杂不仅提高了传感器的气敏性能,还使其对丙酮气体显示出优异的选择性。这是因为 Rh 作为催化剂,能够有效促进丙酮气体在 SnO₂ 纳米纤维表面的吸附和反应过程。



Figure 7. Selectivity of undoped and Rh-doped SnO₂ nanofiber sensors for six 100 ppm target gases 图 7. 未掺杂和 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维传感器对 6 种 100 ppm 目标气体的选择性

4.2. Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维的传感机理分析

众所周知,气体传感材料的电导率和表面化学吸附氧对气体传感性能有很大的影响。因此,研究传 感材料中氧组分的载流子浓度和分布是十分必要的。SnO₂具有显著的电负性和固有的氧空位。这种相互 作用导致 SnO₂材料的电阻降低[10] [11]。当 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维与空气接触时,氧分子会附着在其表 面,在氧离子化过程中,通过电子在传感材料导带中的捕获,转化为各种氧物种(O₂ 、O⁻和O²⁻)。鉴于 本研究的最佳工作温度为 190℃,O₂ 可能是主要的氧物种。反应方程式如下[12] [13]:

$$O_2(g) \leftrightarrow O_2(ads)$$
 (3)

$$O_2(ads) + e^- \rightarrow O_2^-(ads) \quad (T < 100^{\circ}C)$$
(4)

$$O_2^-(ads) + e^- \to 2O^-(ads) \ (100^\circ C < T < 300^\circ C)$$
 (5)

$$O^{-}(ads) + e^{-} \rightarrow O^{2-}(ads) \quad (T > 300^{\circ}C)$$
(6)

电子耗尽区(EDL)产生于 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维表面的电子损耗,由于氧气的形成,初始电阻相对 较高。当传感器遇到丙酮分子时,吸附的氧离子会按照以下反应还原:

$$CH_{3}COCH_{3}(gas) + 8O^{2-}(ads) \leftrightarrow 3CO_{2} + 3H_{2}O + 16e^{-}$$
(7)

被吸引的电子随后被释放回传导带,缩小了电子耗尽层。因此,底层势垒降低,导致电阻大幅减小。 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维中的氧空位具有很高的吸附能,可作为氧气和丙酮分子的活性表面位点[14]。这使 得氧空位数量的增加能够更有效地吸收气体分子,从而在接触丙酮后使传感器电阻发生更明显的变化。 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维对丙酮的强吸附性和选择性是由于其合适的 Debye 长度、大量氧缺陷以及化学吸 附氧。

5. 结论

本研究通过简单易操作的静电纺丝技术合成了未掺杂和 Rh 掺杂 SnO₂纳米纤维。在气敏应用中,系统的对比分析表明,掺了 Rh的 SnO₂纳米纤维的气敏性能得到了极大的提高,在190℃下的响应为90.54%,100 ppm 丙酮,是未掺 SnO₂纳米纤维的 3 倍。由测试结果推论,在 SnO₂纳米晶体中掺杂 Rh³⁺引起的电子浓度和氧分布的变化是气敏性能增强的主要原因。因此,在 SnO₂纳米纤维中掺杂 Rh³⁺是设计和制造高性能丙酮气体传感器的一种很有前途的方法。

参考文献

- Donarelli, M. and Ottaviano, L. (2018) 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene. *Sensors*, 18, 3638. <u>https://doi.org/10.3390/s18113638</u>
- [2] Huang, J., Zhu, Y., Zhong, H., Yang, X. and Li, C. (2014) Dispersed CuO Nanoparticles on a Silicon Nanowire for Improved Performance of Nonenzymatic H₂O₂ Detection. ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 7055-7062. <u>https://doi.org/10.1021/am501799w</u>
- [3] Jana, S. and Mondal, A. (2014) Fabrication of SnO₂/α-Fe₂O₃, SnO₂/α-Fe₂O₃-pb Heterostructure Thin Films: Enhanced Photodegradation and Peroxide Sensing. ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 15832-15840. https://doi.org/10.1021/am5030879
- [4] Vetter, S., Haffer, S., Wagner, T. and Tiemann, M. (2015) Nanostructured Co₃O₄ as a CO Gas Sensor: Temperature-Dependent Behavior. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 133-138. <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.025</u>
- [5] Zhang, Q., Xie, C., Zhang, S., Wang, A., Zhu, B., Wang, L., *et al.* (2005) Identification and Pattern Recognition Analysis of Chinese Liquors by Doped nano Zno Gas Sensor Array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **110**, 370-376. <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.017</u>
- [6] Malik, R., Tomer, V.K., Mishra, Y.K. and Lin, L. (2020) Functional Gas Sensing Nanomaterials: A Panoramic View. Applied Physics Reviews, 7, 021301. <u>https://doi.org/10.1063/1.5123479</u>
- [7] Wang, X., Chen, F., Yang, M., Guo, L., Xie, N., Kou, X., et al. (2019) Dispersed WO₃ Nanoparticles with Porous Nanostructure for Ultrafast Toluene Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 289, 195-206. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.043
- [8] Wang, X., Ma, W., Jiang, F., Cao, E., Sun, K., Cheng, L., et al. (2018) Prussian Blue Analogue Derived Porous NiFe₂O₄ Nanocubes for Low-Concentration Acetone Sensing at Low Working Temperature. *Chemical Engineering Journal*, 338, 504-512. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.072
- [9] Yang, J., Jiang, B., Wang, X., Wang, C., Sun, Y., Zhang, H., et al. (2022) MOF-derived Porous NiO/NiFe₂O₄ Nanocubes for Improving the Acetone Detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 366, 131985. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131985
- [10] Dey, A. (2018) Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review. Materials Science and Engineering: B, 229, 206-217. <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036</u>
- [11] Korotcenkov, G. and Cho, B.K. (2017) Metal Oxide Composites in Conductometric Gas Sensors: Achievements and Challenges. Sensors and Actuators B: Chemical, 244, 182-210. <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117</u>
- [12] Lenaerts, S., Roggen, J. and Maes, G. (1995) FT-IR Characterization of Tin Dioxide Gas Sensor Materials under Working Conditions. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 51, 883-894. https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)01216-4
- [13] Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M. and Seiyama, T. (1979) Interactions of Tin Oxide Surface with O₂, H₂O and H₂. Surface Science, 86, 335-344. <u>https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90411-4</u>
- [14] An, W., Wu, X. and Zeng, X.C. (2008) Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 5747-5755. <u>https://doi.org/10.1021/jp711105d</u>