

异质复合结构纳米纤维 SnO_2/ZnO 的制备及其气敏特性研究

杜海英^{1,2}, 姚朋军³, 王 兢⁴, 孙炎辉^{4,5}, 于乃森⁶, 张 涛¹, 董 良²

(1. 大连民族大学 机电工程学院, 大连 116600; 2. 爱荷华州立大学 工程学院, 电气与计算机工程系, 阿莫斯 50010, 美国; 3. 沈阳师范大学 教育技术学院, 沈阳 110034; 4. 大连理工大学 电子科学与技术学院, 大连 116023; 5. 大连民族大学 信息与通信学院, 大连 116600; 6. 大连民族大学 物理与材料学院, 大连 116600)

摘 要: 采用静电纺丝法制备了多级中空结构的 SnO_2 纳米纤维, 然后将 SnO_2 纳米纤维置于 90°C 乙酸锌溶液中, 恒温水浴条件下, 在 SnO_2 纳米纤维上生长了 ZnO 纳米球, 形成了异质结构的 SnO_2/ZnO 复合纳米纤维。分别通过 XRD、SEM、EDX 和 XPS 等表征手段对异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 材料的结构、形貌及元素含量进行了表征分析。异质结构的 SnO_2/ZnO 复合纳米纤维保持了 SnO_2 纳米纤维多级中空的纤维结构, SnO_2 纳米纤维长度约为 300 nm, 依附于 SnO_2 纤维表面的 SnO_2 纳米颗粒生长的 ZnO 纳米球直径为 250~300 nm。采用静态气体测试系统对异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件的气敏性能进行了测试。测试结果表明: 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件在最佳工作温度 350°C 下, 对 $(0.5\sim 100)\times 10^{-6}$ 丙酮具有优异的响应灵敏度、较好的选择性和长期稳定性。异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中存在于 ZnO 纳米球与 SnO_2 纳米颗粒间的 N-N 同型异质结导致复合材料晶界势垒高度的降低, 改善了电子与空穴的输运特性, 促使 SnO_2/ZnO 异质复合纳米纤维的吸附能力大大增强, 从而改善了 SnO_2/ZnO 元件的丙酮敏感特性。

关 键 词: 静电纺丝; 异质复合纳米纤维; N-N 同型异质结; 气敏特性; 气敏机理

中图分类号: O641; O649 文献标识码: A

Preparation and Gas Sensing Property of SnO_2/ZnO Composite Hetero-nanofibers Using Two-step Method

DU Hai-Ying^{1,2}, YAO Peng-Jun³, WANG Jing⁴, SUN Yan-Hui^{4,5}, YU Nai-Sen⁶,
ZHANG Tao¹, DONG Liang²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 2. Department of Electrical and Computer Engineering, College of Engineering, Iowa State University, Ames 50011, U.S.; 3. School of Educational Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 4. School of Electronic Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 5. College of Information & Communication Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 6. School of Physics and Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: A two-step route was used to prepare SnO_2/ZnO composite hetero-nanofibers. In the first step, hierarchical SnO_2 nanofibers were synthesized by electrospinning; in the second step, ZnO nanospheres were fabricated in zinc acetate solution using water bath at 90°C . The morphology, structure and composition of SnO_2/ZnO composite hetero-nanofibers were characterized and analyzed by XRD, SEM, EDX, and XPS. SnO_2 nanofibers in the

收稿日期: 2017-05-03; 收到修改稿日期: 2017-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(61501081, 61574025); 辽宁省自然科学基金(2015020096)

National Natural Science Foundation of China(61501081, 61574025); Liaoning Natural Science Foundation (2015020096)

作者简介: 杜海英(1978-), 女, 博士, 副教授. E-mail: duhaiying@dlmu.edu.cn

通讯作者: 姚朋军, 副教授. E-mail: yaopj@synu.edu.cn

composite materials keep hollow and hierarchical structure with 300 nm in diameter. The diameters of ZnO nanospheres grown on SnO₂ nanofibers are 250-300 nm. Gas sensing properties of SnO₂/ZnO composite hetero-nanofibers were tested using a static gas testing system. Gas sensing properties of pure SnO₂ nanofibers and ZnO nanospheres were also studied to compare their gas sensing properties. The results show that SnO₂/ZnO composite hetero-nanofiber gas sensors exhibit excellent sensing sensitivity, selectivity and long-term stability for $(0.5-100) \times 10^{-6}$ acetone at 350°C. N-N homotype heterojunctions, existed in the joint between ZnO nanospheres and SnO₂ particles in the SnO₂/ZnO composite materials, change the potential barrier height. The absorption capacity of SnO₂/ZnO composite materials increases greatly due to changes of the transport characteristics of electrons and holes, which results in the improvement of acetone sensing properties of SnO₂/ZnO composite materials.

Key words: electrospinning; composite hetero-nanofibers; N-N homotype heterojunction; gas sensing properties; gas sensing mechanism

半导体金属氧化物自从 1962 年首次作为敏感材料引入气体传感器领域以来, 便以响应迅速、精度高、体积小和成本低廉等诸多优势得到广泛而深入的研究和发展^[1]。目前半导体金属氧化物不仅被应用于低浓度的易燃^[2-3]、易爆气体^[4-5]、有毒有害的挥发性有机气体的检测^[6-9], 还被广泛用于化学杀伤性武器—神经介子气^[10-11]、人体呼吸气体的检测^[12-14]等。为了满足低浓度、高敏感度、选择性和稳定性等诸多检测标准的提高, 越来越多的研究人员希望改善决定半导体材料灵敏度和选择性的基本功能性因素, 从根本上改善元件的气敏特性。归根结底, 决定气敏元件的灵敏度和选择性的因素仍然是敏感材料的基本属性: 如感知功能和传感功能, 敏感材料的粒径尺寸, 半导体的价带和 Debye 长度以及元素的稳定性等基本属性^[15-16]。N 型半导体感知功能是靠表面的吸附氧含量来实现的, 而吸附氧的含量也决定了其与目标气体作用时的灵敏度和选择性^[15]。敏感材料的粒径大小也是影响敏感材料气敏性能的重要因素, 相同条件下, 粒径越小, 响应值越高。改善元件气敏特性的方法是尽可能的增加敏感材料表面吸附氧含量, 扩大敏感材料的比表面积。提高敏感材料的表面活性也是增加表面吸附氧含量的有效手段^[15,17-18]。

众所周知, N 型半导体的表面吸附氧会产生一个耗尽电子层, 耗尽电子层的厚度与敏感材料晶界势垒的高度一致取决于敏感材料表面吸附氧的含量和 Debye 长度^[19]。两种 N 型半导体敏感材料在复合过程中会产生 N-N 同型异质结, 不同势垒高度的两种材料在复合过程中晶界势垒通过电子和空穴的转移而达到一种新的平衡。这种新的平衡过程会改变吸附氧的含量, 增加敏感材料吸附氧的含量, 从而改善气敏感元件的敏感特性^[20-22]。

本工作通过原料合理配比, 采用静电纺丝法和恒温水浴两步法, 设计制备了一种具有新型结构的异质复合纳米结构的 SnO₂/ZnO 纳米纤维。制备的敏感元件在 40%RH 的相对湿度, 350°C 的最佳工作温度下进行了丙酮气敏测试。

1 实验方法

1.1 材料的制备及表征

1.1.1 静电纺丝法制备 SnO₂ 纳米纤维

将 1.2 g 氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)加入 8 mL 乙醇溶液中, 磁力搅拌 60 min 至溶液澄清, 使氯化亚锡完全溶解于乙醇。然后分别加入 1.0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW=13,000,000)和 6 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 室温下磁力搅拌 3 h, 至 PVP 完全溶解, 得到无色透明粘稠状纺丝前驱液。将纺丝前驱液注入到静电纺丝装置中, 高压电源调至 20 kV, 收集板与喷头间距 13 cm。纺丝喷头内径约 0.40 mm, 纺丝液通过纺丝喷头喷射出来, 在收集板上收集到白色网状有机纤维膜。收集到的白色有机纤维膜经过 600°C 高温煅烧 2 h, 得到白色 SnO₂ 纳米纤维。

1.1.2 生长 ZnO 纳米球

称取静电纺丝法制备的 0.4 g SnO₂ 纳米纤维, 与去离子水混合, 在玛瑙研钵中研成糊状, 选取面积为 5 cm×1 cm 的玻璃片, 将调好的糊状 SnO₂ 旋涂在玻璃片上, 置于干燥箱内, 200°C 干燥 30 min。配制 0.05 mol/L 乙酸锌的乙醇溶液, 将乙酸锌溶液均匀滴在涂有 SnO₂ 的玻璃片上, 并置于 200°C 烘箱内干燥 30 min, 此时已在 SnO₂ 纳米纤维上生长了 ZnO 种子。将干燥后的玻璃片置于 0.04 mol/L 的乙酸锌的乙醇溶液中, 在 90°C 的恒温水浴中加热 4 h, 抽取玻璃片, 常温干燥后可得白色粉末状 SnO₂/ZnO 异

质复合纳米材料。

分别采用 XRD、SEM、EDX、XPS 等对静电纺丝和恒温水浴两步法制备的异质复合纳米材料 SnO_2/ZnO 的结构、形貌和成分进行表征分析,所用仪器分别为 X 射线粉末衍射仪(XRD: D/Max 2400, Rigaku, Japan)、扫描电镜 FE-SEM (Hitachi S-4800, Japan)和 X 射线光电电子能谱分析 XPS (Thermo ESCALAB250Xi, USA)。

1.2 气敏元件的制作与测量

将白色的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 加去离子水调成糊状,均匀地涂敷在带有一对电极的旁热式陶瓷管气敏元件上,两电极分别引出一对测量引线,一根镍镉合金材料的加热丝穿过陶瓷管用于气敏元件的加热,敏感材料膜厚约 0.1~0.2 mm,空气中 500℃退火 1 h。旁热式的复合异质纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件结构和实物图如图 1 所示。

采用静态气体测试系统对气敏元件的丙酮气敏特性进行测试,测试过程如下:将气敏元件置于静态测试腔内,用注射器抽取一定体积的丙酮气体,注入密闭的静态测试腔内,在两侧风扇带动下,丙酮气体快速均匀地分布于测试腔。需要注入的气体体积(V)与测试腔内丙酮气体浓度(C)的关系为: $V=(50 \times C)/v\%$,其中, $v\%$ 为注射器抽取的气瓶内气体的浓度。气体的脱附采用打开测试腔使元件暴露在空气中的方法进行。气体响应灵敏度(S)定义为元件在空气中阻值 R_a 与元件吸附气体后阻值 R_g 的比 $S=R_a/R_g$ [23]。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 2 给出了采用静电纺丝-恒温水浴两步法制备的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的 XRD 图谱。图 2 中曲线(a)和(b)分别给出了静电纺丝法制备的 SnO_2 纳米纤维和采用恒温水浴法生长的 ZnO 纳米球的 XRD 图谱,从图中可以看出,静电纺丝法制备的 SnO_2 纳米纤维和采用恒温水浴法制备的 ZnO 纳米

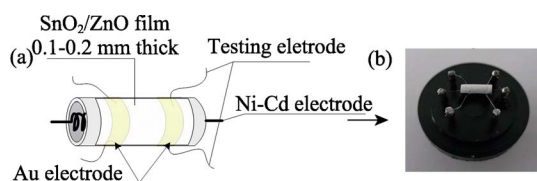


图 1 旁热式气敏元件结构图(a)和实物照片(b)

Fig. 1 Structure schematic (a) and photo (b) of the indirect-heat gas sensor

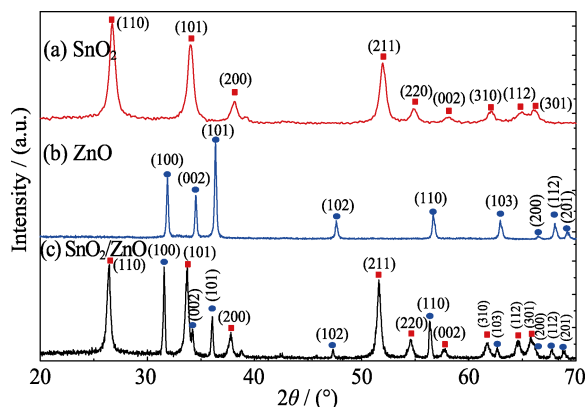


图 2 (a) SnO_2 纳米纤维、(b) ZnO 纳米球和(c) SnO_2/ZnO 异质复合纳米纤维的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) SnO_2 nanofibers, (b) ZnO nanoballs and (c) SnO_2/ZnO composite nanofibers

球分别属于正四方晶系的金红石结构和六方晶系纤锌矿(Wurtzite)型结构。图 2 中曲线(c)为复合纳米材料 SnO_2/ZnO 的 XRD 图谱,由曲线(c)可以看出,复合纳米材料 SnO_2/ZnO 中同时存在正四方晶系金红石结构的 SnO_2 和六方晶系纤锌矿型结构的 ZnO 。

图 3(a)~(d)分别给出静电纺丝制备的 SnO_2 纳米纤维和静电纺丝-恒温水浴两步法制备的复合纳米材料 SnO_2/ZnO 的 SEM 照片。由图 3(a)和(b)可以看出,静电纺丝制备的 SnO_2 纳米纤维具有中空的多级结构, SnO_2 纳米纤维由排列均匀的 SnO_2 纳米小颗粒组成,且 SnO_2 纳米纤维直径相对均匀,约为 300 nm,组成纳米纤维的 SnO_2 小颗粒的粒径约为 22 nm。图 3(c)和(d)是采用静电纺丝和恒温水浴两步法制备的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 在不同放大倍数下的 SEM 照片,可以看出,在中空多级结构的 SnO_2 纳米纤维表面生长了近似椭球形的 ZnO 纳米球, ZnO 纳米球直径约为 250~300 nm,依附于 SnO_2 纤维生长,形成多级同型异质结构的复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 。

为了确定异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 上 Sn、Zn、O 元素的含量,对复合纤维 SnO_2/ZnO 样品的局部特定区域进行 X 射线能量色散谱(EDX)分析。结果显示该材料中同时存在 C、Sn、Zn、O 四种元素,其中大量 C 元素是表征用的导电胶的主要成份。由于材料烧结不完全或吸附空气中的有机分子,也可能会导致微量的 C 元素存在。

表 1 列出了复合纤维 SnO_2/ZnO 照片区域扫描的各元素含量,从表中可以看出,在三种元素中氧元素的原子百分比最多,Sn 元素其次,而 Zn 元素含量最少,这表明在静电纺丝法制备的 SnO_2 纳米纤维上附着生长了 ZnO 纳米球。

为了进一步获取异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中各元素的准确结合能,鉴定化学元素的化学态,

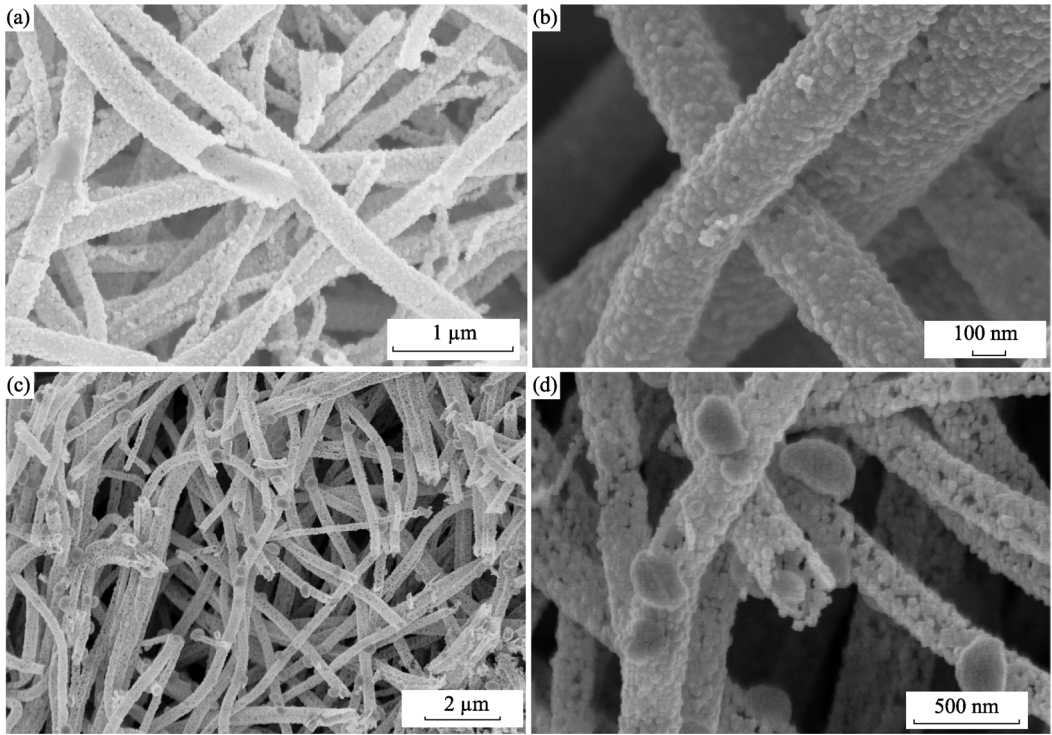


图 3 (a)和(b) SnO_2 纳米纤维; (c)和(d) SnO_2/ZnO 异质复合纳米纤维的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of ((a) and (b)) SnO_2 , ((c) and (d)) SnO_2/ZnO composite hetero-nanofibers

表 1 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的元素含量百分比

Table 1 Element contents of SnO_2/ZnO composite hetero-nanofibers

Elements	wt%	at%
O K	16.6	55.4
Zn K	18.9	15.7
Sn L	64.5	28.9

对复合纤维 SnO_2/ZnO 的 X 射线光电子能谱的全谱进行了扫描,同时对 $\text{Zn}2\text{p}$ 、 $\text{Sn}3\text{d}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 三种元素也分别进行了能谱扫描。

图 4 给出了异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的 XPS 图谱。从图 4(a)中可以看出,异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 主要含 Sn、Zn、O 三种元素及少量的 C 元素组成,其中 C 元素主要来自于烧结过程中残余的含碳分子,也可能来自空气中的有机分子。从异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的 XPS 能谱中可以观察到 7 个不同位置的特征峰,分别为 $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$ (1044.97 eV)、 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ (1021.97 eV)、 $\text{Sn}3\text{p}_{1/2}$ (756.97 eV)、 $\text{Sn}3\text{p}_{3/2}$ (714.97 eV)、 $\text{O}1\text{s}$ (529.97 eV)、 $\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$ (493.97 eV)和 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ (485.97 eV)。表 2 分别列出了异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的 XPS 主要特征峰位置的结合能及强度表,可以看出,异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的特征峰位置与标准 SnO_2 和 ZnO 参数值位置相一致^[24-25]。

图 4(b)给出了异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中

$\text{Zn}2\text{p}$ 元素的 XPS 谱图。可以看出,结合能 1044.97 和 1021.97 eV 处峰分别对应异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的中 $\text{Zn}2\text{p}$ 元素的 $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 特征峰,峰间距为 23 eV。从图 4(c)的 $\text{Sn}3\text{d}$ 元素的 XPS 谱图可以看出,结合能 493.97 和 485.97 eV 处峰分别对应异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中 $\text{Sn}3\text{d}$ 元素的 $\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 特征峰,峰间距为 8 eV。

图 4(d)是异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱图,可以看出,图中 $\text{O}1\text{s}$ 峰为非对称单峰,结合能为 530.12 eV。经分峰处理后,两幅图中的 $\text{O}1\text{s}$ 峰被分为两个比较明显的非对称峰,结合能分别位于 530.17 和 531.52 eV 处,这表明 SnO_2/ZnO 中表面氧元素 $\text{O}1\text{s}$ 分别以两种不同形式的 O_{lat} 和 O_{ads} 存在。其中 O_{lat} 普遍认为是材料的晶格氧,含量占有绝对优势。晶格氧存在于复合纳米纤维表面晶格中,结构相对稳定,在化学反应中常做为催化剂,不直接参与氧化还原反应,晶格氧含量约占氧元素 $\text{O}1\text{s}$ 的 78.94%; O_{ads} 来自于化学吸附氧,是吸附在材料表面的氧,含量较少,约占氧元素 $\text{O}1\text{s}$ 的 21.06%。在半导体金属氧化物与还原性气体发生氧化还原反应过程中,参与吸附作用的主要是吸附氧,大部分晶格氧是不参与反应的。这说明 SnO_2/ZnO 复合纤维与目标气体相互作用时,起吸附作用的吸附氧 O_{ads} 表现活跃,与目标气体分子接触时的吸脱附作用增强,这可能会改善元件的气敏特性^[26-27]。

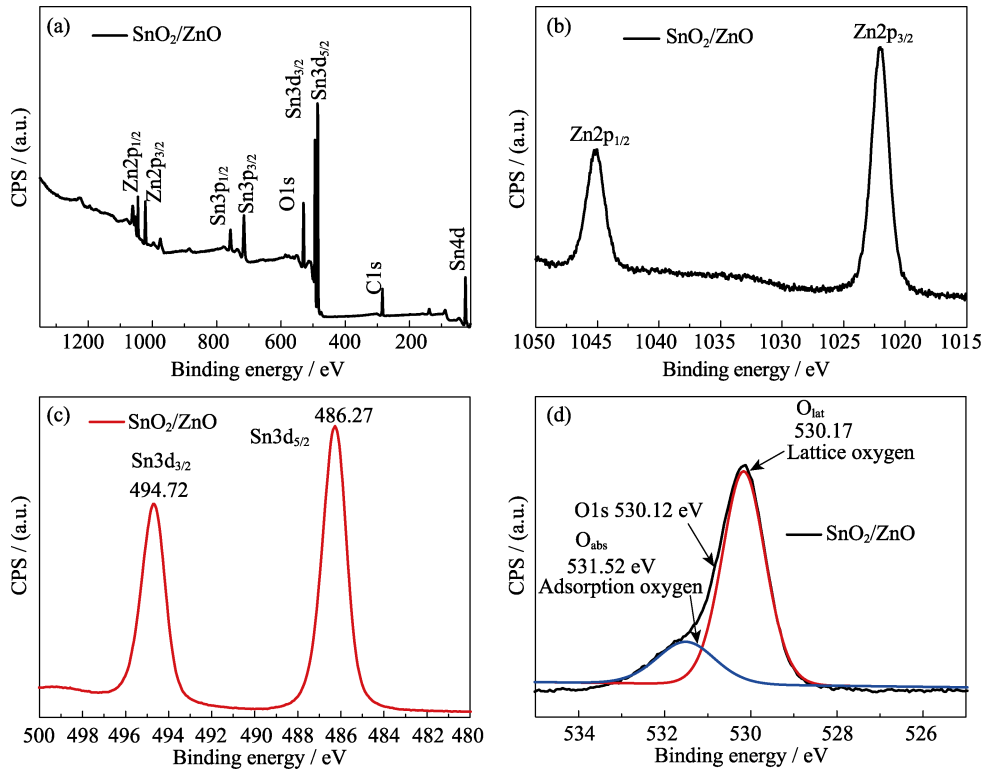


图 4 异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS spectra of SnO₂/ZnO homotypetetero-nanofibers

表 2 异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 的主要特征峰的结合能及强度表

Table 2 Binding energy and intensity of main peaks of SnO ₂ /ZnO composite hetero-nanofibers							
XPS peaks	Zn2p _{1/2}	Zn2p _{3/2}	Sn3p _{1/2}	Sn3p _{3/2}	O1s	Sn3d _{3/2}	Sn3d _{5/2}
Binding energy /eV	1044.97	1021.97	756.97	714.97	529.97	493.97	485.97
Intensity of SnO ₂ /ZnO	785851	786074	610554	699586	776614	1169640	1396770

2.2 气敏测试

将异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 制备成气敏元件, 对气敏元件的最佳工作温度进行了测试。图 5 给出了采用静电纺丝-恒温水浴二步法制备的异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 气敏元件在 40% RH 湿度下, 对 10×10⁻⁶ 丙酮的响应与工作温度关系曲线, 从图中可以看出, 350℃ 时气敏元件对丙酮的响应最高, 因此选定 350℃ 为 SnO₂/ZnO 气敏元件的最佳工作温度。

图 6 中给出了异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 气敏元件在 350℃ 最佳工作温度下, 对 (0.5~100)×10⁻⁶ 丙酮的动态响应曲线。实验共测试了 SnO₂/ZnO 气敏元件对 (0.5~100)×10⁻⁶ 丙酮的 10 个响应循环周期。当丙酮浓度为 0.5×10⁻⁶ 时, 气敏元件的响应值为 1.8; 当丙酮浓度为 100×10⁻⁶ 时, 气敏元件的响应值为 57.2。响应恢复时间通常定义为达到电阻总变化量的 90% 所用的时间。图 6 插图给出了纤维 SnO₂/ZnO 气敏元件对 10×10⁻⁶ 丙酮的响应和恢复曲线, 可以看出, SnO₂/ZnO 气敏元件的响应和恢复时间分别为 23 s 和 32 s。

图 7 给出了静电纺丝法制备的 SnO₂ 纳米纤维、恒温水浴法制备的 ZnO 纳米球和异质复合纳米纤维 SnO₂/ZnO 气敏元件对 (1~100)×10⁻⁶ 丙酮的线性响应曲线。由图 7 可以看出, ZnO 气敏元件对丙酮基

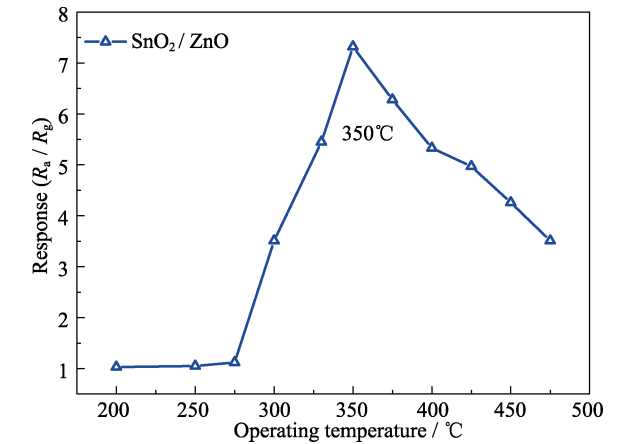


图 5 SnO₂/ZnO 气敏元件响应与工作温度关系曲线
Fig. 5 Responses of SnO₂/ZnO gas sensors as a function of operating temperature

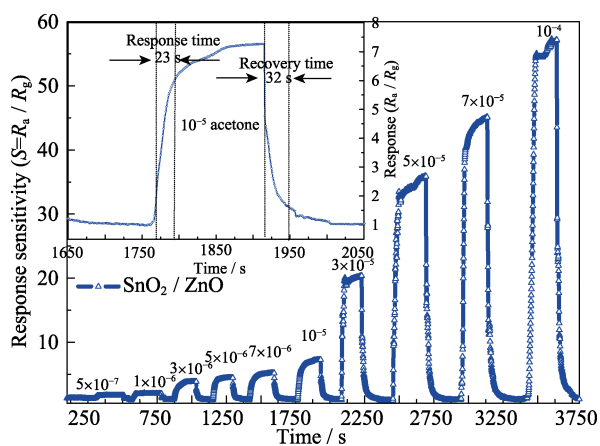


图 6 SnO_2/ZnO 气敏元件对 $(0.5\sim 100)\times 10^{-6}$ 丙酮的动态响应曲线

Fig. 6 Transient response curve of gas sensor based on SnO_2/ZnO to acetone at concentration of $(0.5\sim 100)\times 10^{-6}$
Inset: response and recovery curve of gas sensor to 10×10^{-6} acetone

本不响应, SnO_2 气敏元件对丙酮响应较低, 对 100×10^{-6} 丙酮响应仅为 8.51, 而 SnO_2/ZnO 气敏元件对丙酮表现出良好的响应特性, 对 1×10^{-6} 和 100×10^{-6} 丙酮的响应分别为 2.4 和 57.2。可见复合异质纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件对 $(1\sim 100)\times 10^{-6}$ 丙酮的响应最高。

实验还对异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件的交叉选择性进行了测试, 选择 10×10^{-6} 的甲醛、苯、乙醇、氨气等气体进行了交叉选择性测试, 测试结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 静电纺丝制备的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件对 10×10^{-6} 丙酮的响应最高, 约为 7.3, 对 10^{-5} 氨气的响应约为 4.6, 对甲醛和甲苯的响应分别约为 3.2 和 2.1, 而对乙醇和苯几乎不响应。

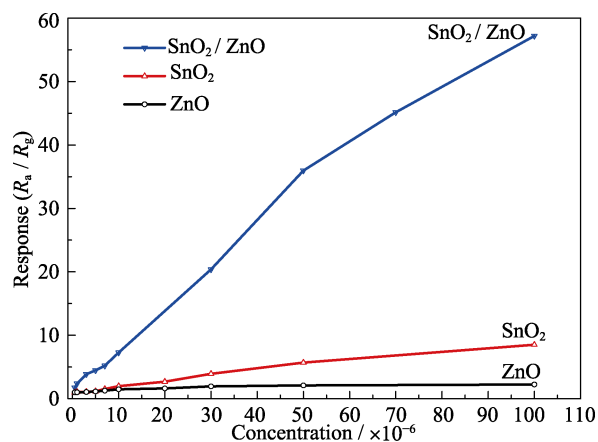


图 7 SnO_2 、 ZnO 和 SnO_2/ZnO 气敏元件的响应值与丙酮浓度之间关系

Fig. 7 Response of the gas sensors based on the SnO_2 , ZnO and SnO_2/ZnO vs acetone concentration

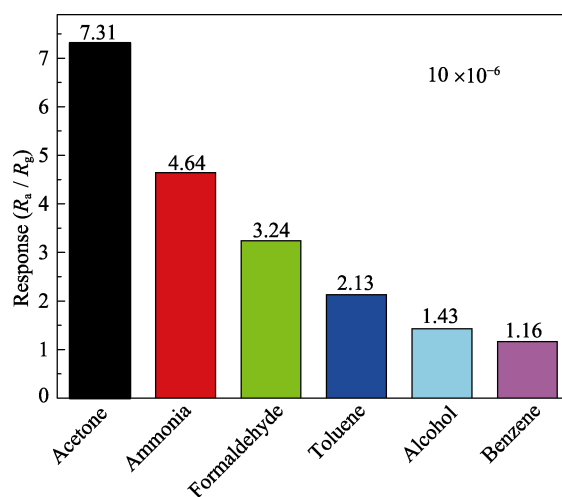


图 8 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件对 10×10^{-6} 丙酮、氨气、甲醛、乙醇、甲苯和苯的交叉响应

Fig. 8 Cross-responses of the SnO_2/ZnO sensor to 10×10^{-6} acetone, ammonia, formaldehyde, alcohol, toluene, and benzene

对异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件的长期稳定性进行了研究, 图 9 给出了 90 d 内对 10^{-6} 、 10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 10^{-4} 四种丙酮浓度的 7 次测试结果, 可以看出在 90 d 内, SnO_2/ZnO 气敏元件对四种不同丙酮浓度的响应值基本相近, 在第 1、5、10、20、30、60、90 d 时四种浓度下的相对标准差(RSD)分别为 6.5% (10^{-6})、1.4% (10^{-5})、1.4% (5×10^{-5}) 和 2.9% (10^{-4})。在低浓度(10^{-6})时, SnO_2/ZnO 气敏元件的响应值有所下降, 相对标准差较大, 元件的重复性较差。

2.3 气敏机理

上述测试结果表明采用两步法制备的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件对丙酮表现出良好的气敏特性, 而且 SnO_2/ZnO 气敏元件对丙酮的响应远大于 SnO_2 和 ZnO 气敏元件对丙酮的响应, 原因

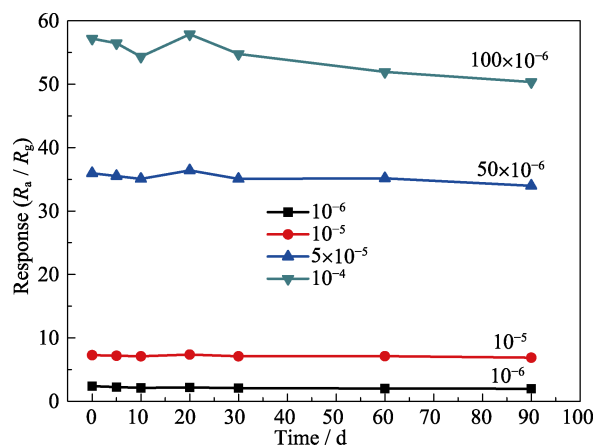


图 9 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件的长期稳定性
Fig. 9 Long-term stability of the SnO_2/ZnO sensor

可归结于以下两个方面。

2.3.1 典型的 N 型半导体氧吸附理论

金属氧化物 SnO_2 和 ZnO 同为 N 型半导体, 由于吸脱附目标气体而引起阻值的变化, 这类半导体气体传感器主要是氧吸附为主的检测原理。金属氧化物表面上以分子类型存在的 $\text{O}_2(\alpha_1)$ 、 $\text{O}_2^-(\alpha_2)$ 和以游离态存在的 $\text{O}^-(\beta)$ 被证实是可以根据吸附条件很容易被脱附。另外, 表面的晶格氧 $\text{O}^{2-}(\gamma)$ 在温度高达 550°C 以上时才有可能被脱附。而金属氧化物半导体气体传感器的工作温度一般都在 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 游离态的 $\text{O}^-(\beta)$ 比以分子类型存在的吸附氧 $\text{O}_2(\alpha_1)$ 和 $\text{O}_2^-(\alpha_2)$ 更为重要。 SnO_2 颗粒表面存在游离态的 $\text{O}^-(\beta)$ 和以分子态存在的 $\text{O}_2(\alpha_1)$ 和 $\text{O}_2^-(\alpha_2)$, 与还原性目标气体相作用时会引起材料电阻的下降^[28]。

2.3.2 N-N 型异质结能带理论

在吸附氧前, N 型金属氧化物半导体在表面产生一个能引起能带弯曲的耗尽层^[29], 当复合材料吸附了更多的氧之后, 会导致复合材料的能带的弯曲增强^[30-31]; 另一方面, 在复合材料 SnO_2/ZnO 中存在明显的电子迁移。 SnO_2 和 ZnO 的电子亲和能分别为 4.5 和 4.3 eV, SnO_2 的禁带宽度和功函数分别为 3.59 和 4.9 eV, ZnO 的禁带宽度和功函数分别为 3.2 和 5.2 eV^[32-34]。由于 SnO_2 具有相对较低的功函数, 其费米能级要比 ZnO 的费米能级高, 同时 SnO_2 的电子亲和能(4.5 eV)比 ZnO 的电子亲和能(4.3 eV)大, ZnO 中的电子会向 SnO_2 发生电子迁移, 直到 N-N 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 的能带达到新的平衡^[35]。

图 10 给出了异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 能带

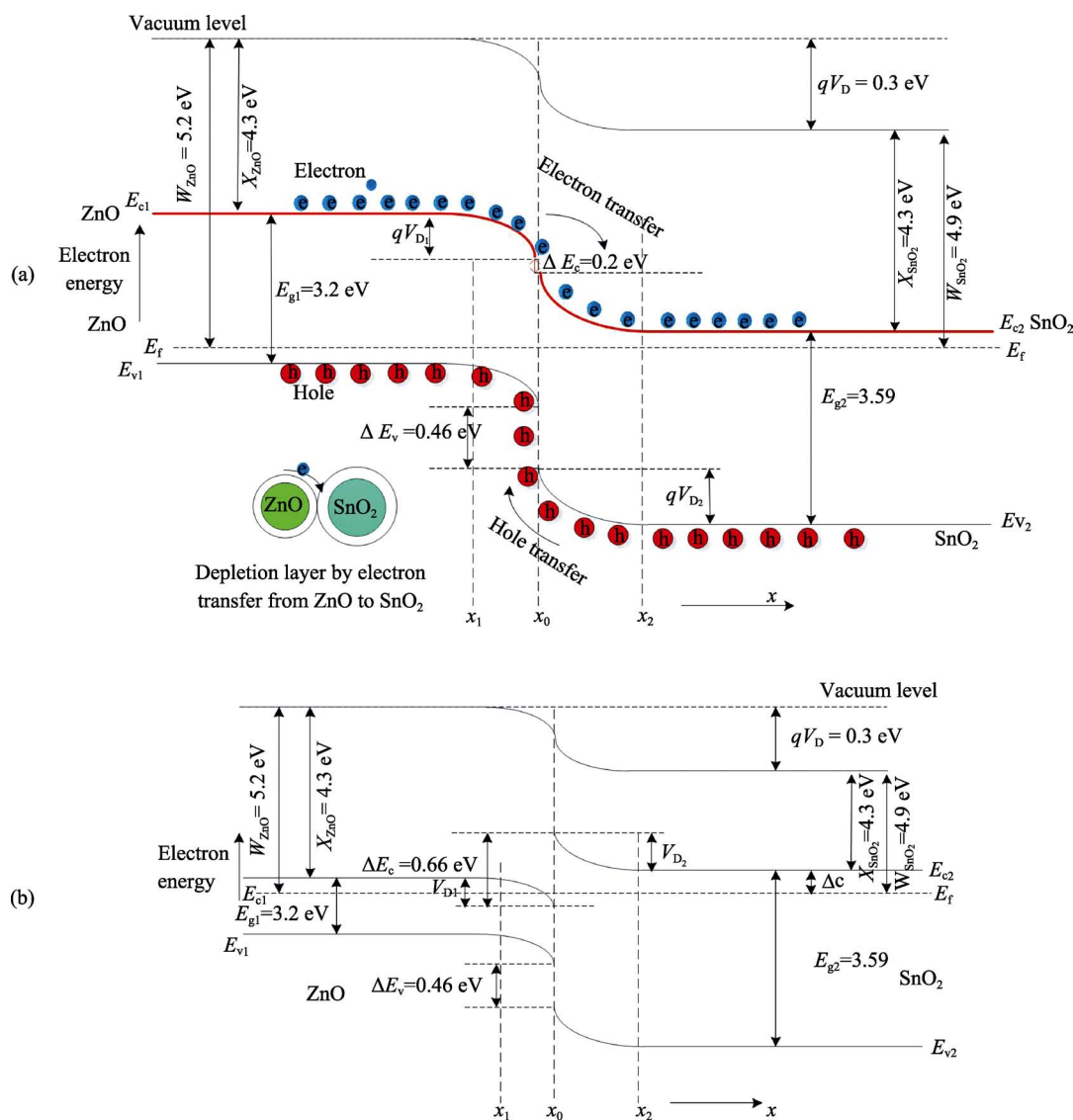


图 10 异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 能带平衡前后电子转移过程的示意图

Fig. 10 Energy-band diagram of the SnO_2/ZnO homotype hetero-nanofibers system

(a) Before equilibrium; (b) At equilibrium

平衡前后电子转移过程的示意图,从图中可以看出, SnO_2 和 ZnO 二者的费米能级不同,接触后, SnO_2 的费米能级向正方向移动,而 ZnO 的费米能级向负方向移动,高能级上的电子会向低能级转移,直至二者的费米能级平衡,形成异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 新的能级平衡。同时界面两边的能带发生弯曲,这种费米能级平衡效应导致二者界面耗尽层中的能带发生弯曲,产生势垒,从而加速能带的弯曲^[36]。促使电子和空穴的迁移加速,使N-N异质结构材料外表面吸附更多的氧,从而导致传感器电阻增加。当N-N型异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 元件遇到还原性气体后,吸附在材料表面的吸附氧会迅速脱附,引起传感器电阻急剧下降,从而使元件的气敏特性得到改善^[37-38]。两种材料费米能级差异越大,表面吸附氧的量越多,与还原性气体作用时表现出的气敏特性就越好^[39-41]。

3 结论

采用静电纺丝法制备了多级的中空结构的 SnO_2 纳米纤维,并采用恒温水浴法在纤维表面复合生长了 ZnO 纳米球,形成了多级中空结构的异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO ,对其结构和形貌进行了表征分析,并将其制成了 SnO_2/ZnO 气敏元件,对丙酮敏感特性进行了测试。测试结果表明异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 气敏元件在 350°C 工作温度下对低浓度丙酮具有较好的响应灵敏度、长期稳定性和交叉选择性。最后,通过半导体能带理论分析了异质复合纳米纤维 SnO_2/ZnO 中同型异质结对气敏特性的改善作用。

参考文献:

- [1] SIYAMA T, KATO A. A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. *Analytical Chemistry*, 1962, **34**(11): 1502–1503.
- [2] HUANG HUI, LEE YC, TAN OK, *et al.* High sensitivity SnO_2 single-nanorod sensors for the detection of H_2 gas at low temperature. *Nanotechnology*, 2009, **20**(11): 115501.
- [3] XU SHUANG, YANG YING, WU HONG-YUAN, *et al.* Preparation of one-dimensional Pt/SnO_2 nanofibers and NO_x gas-sensing properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(06): 584–588.
- [4] LIAO L, ZHANG Z, YAN B, *et al.* Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, 2009, **20**(8): 085203.
- [5] TOURNIER GUY, PIJOLAT CHRISTOPHE, LALAUZE RENÉ, *et al.* Selective detection of CO and CH_4 with gas sensors using SnO_2 doped with palladium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, **26**(1/2/3): 24–28.
- [6] PENG LIANG, ZHAO QIDONG, WANG DEJUN, *et al.* Ultraviolet-assisted gas sensing: a potential formaldehyde detection approach at room temperature based on zinc oxide nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **136**(1): 80–85.
- [7] ZHENG YANGONG, WANG JING, YAO PENGJUN. Formaldehyde sensing properties of electrospun NiO -doped SnO_2 nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, **156**(2): 723–730.
- [8] ALURI GEETHA S, MOTAYED ABHISHEK, DAVYDOV ALBERT V, *et al.* Highly selective GaN -nanowire/ TiO_2 -nanocluster hybrid sensors for detection of benzene and related environment pollutants. *Nanotechnology*, 2011, **22**(29): 295503.
- [9] ABOAGYE ALEX, ELBOHY HYTHAM, KELKAR AJIT D, *et al.* Electrospun carbon nanofibers with surface-attached platinum nanoparticles as cost-effective and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2015, **11**: 550–556.
- [10] SHI Y B, XIANG J J, FENG Q H, *et al.* Binary channel SAW mustard gas sensor based on $\text{PdPc}_{0.3}\text{PANI}_{0.7}$ hybrid sensitive film. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, **48**: 292–297.
- [11] TOMCHENKO ALEXEY A, HARMER GREGORY P, MARQUIS BRENT T. Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **108**(1): 41–55.
- [12] AKIYAMA MORITO, TAMAKI JUN, MIURA NORIO, *et al.* Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO_2 . *Chemistry Letters*, 1991, **20**(9): 1611–1614.
- [13] RIGHETTONI MARCO, TRICOLI ANTONIO, PRATISINIS SOTIRIS E. Si: WO_3 sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis. *Analytical Chemistry*, 2010, **82**(9): 3581–3587.
- [14] MACHADO ROBERTO F, LASKOWSKI DANIEL, DEFFENDERFER OLIVIA, *et al.* Detection of lung cancer by sensor array analyses of exhaled breath. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2005, **171**(11): 1286–1291.
- [15] YAMAZOE NOBORU. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991, **5**(1–4): 7–19.
- [16] XU JIA-QIANG, WANG HUAN-XIN, ZHANG JIAN-RONG, *et al.* Preparation and gas sensing properties of zinc oxide nano-powders by microwave hydrolysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(6): 1441–1445.
- [17] CHEN YAN-HONG, FENG DE-QIANG, WU HUA-YANG, *et al.* Microstructures, magnetic and transport properties of Fe-doped In_2O_3 films. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2012, **28**(3): 14–17.
- [18] WANG ZHI-MIN, LI LI, HAN JI-XIN, *et al.* Interaction, non-crystalline structure and catalysis property on the interface of five binary transition metal oxides (I) suggestion of interface non-crystalline dispersion and bulk crystal residual ratio. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(2): 385–392.
- [19] HEILAND G. Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators*, 1981, **2**: 343–361.
- [20] MAILHIOT C, DUKE CB. Many-electron model of equilibrium metal-semiconductor contacts and semiconductor heterojunctions. *Physical Review B*, 1986, **33**(2): 1118–1133.
- [21] DU HAIYING, WANG JING, SUN YANHUI, *et al.* Investigation of gas sensing properties of $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ composite hetero-nanofibers treated by oxygen plasma. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **206**: 753–763.
- [22] TANG WEI, WANG JING, TANG WEI, *et al.* Enhanced gas sensing mechanisms of metal oxide heterojunction gas sensors. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, **32**(5): 1087–1104.
- [23] DU HAI-YING, WANG JING, QIAO QIAO, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO/PPy hetero-nanocomposites and their gas sensing properties. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, **31**(4):

- 800–806.
- [24] WANG YU-DE, MA CHUN-LAI, SUN XIAO-DAN. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles with a surfactant-mediated method. *Nanotechnology*, 2002, **13**(5): 565.
- [25] ZHENG LIRONG, ZHENG YUANHUI, CHEN CHONGQI, *et al.* Network structured SnO₂/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(5): 1819–1825.
- [26] MAHMOUDI CHENARI H, WEINHARDT L, RODRIGUEZ LASTRA N S, *et al.* Structural properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of SnO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, 2012, **85**: 168–170.
- [27] NAGASAWA YOUSUKE, CHOSO TETSUO, KARASUDA TAKASHI, *et al.* Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO₂ with oxygen. *Surface Science*, 1999, **433–435**: 226–229.
- [28] YAMAZOE NOBORU, SAKAI GO, SHIMANOE KENGO. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, **7**(1): 63–75.
- [29] LEE HSIAOCHING, HWANG WENGSIING. Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO₂/TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(4): 1889–1897.
- [30] SZE S M. Semiconductor Sensors. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [31] LANTTO V, RANTALA TS. Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors with mobile donors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1994, **19**(1): 711–715.
- [32] SHIMIZU YASUHIRO, KANAZAWA EIICHI, TAKAO YUJI, *et al.* Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, **52**(1): 38–44.
- [33] LIU YICHUN, ZHONG MINGYA, SHAN GUIYE, *et al.* Biocompatible ZnO/Au nanocomposites for ultrasensitive DNA detection using resonance Raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**(20): 6484–6489.
- [34] ZHANG ZHENYI, SHAO CHANGLU, LI XINGHUA. *et al.* Electrospun nanofibers of ZnO–SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(17): 7920–7925.
- [35] XIONG CHUNRONG, BALKUS KENNETH J. Mesoporous molecular sieve derived TiO₂ nanofibers doped with SnO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(28): 10359–10367.
- [36] CHOI SUN-WOO, KATOCH AKASH, KIM JAE-HUN, *et al.* Prominent reducing gas-sensing performances of n-SnO₂ nanowires by local creation of p–n heterojunctions by functionalization with p-Cr₂O₃ nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(20): 17723–17729.
- [37] WANG LILI, DENG JIANAN, LOU ZHENG, *et al.* Cross-linked p-type Co₃O₄ octahedral nanoparticles in 1D n-type TiO₂ nanofibers for high-performance sensing devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(26): 10022–10028.
- [38] ZHANG RUI, ZHOU TING-TING, WANG LILI, *et al.* The synthesis and fast ethanol sensing properties of core–shell SnO₂@ZnO composite nanospheres using carbon spheres as templates. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**(8): 6796–6802.
- [39] ZENG WEN, LIU TIANMO, WANG ZHONGCHANG. Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, **43**(2): 633–638.
- [40] MILLER DEREK R, AKBAR SHEIKH A, MORRIS PATRICIA A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **204**: 250–272.
- [41] WEIS T, LIPPERHEIDE R, WILLE U, *et al.* Barrier-controlled carrier transport in microcrystalline semiconducting materials: description within a unified model. *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**(3): 1411–1418.