

一维 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 纳米纤维的制备及其气敏性能

吴海燕¹ 干正强¹ 储向峰^{*1} 梁士明^{*2} 何利芳¹

(¹ 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243032)

(² 临沂大学材料科学与工程学院, 临沂 276005)

摘要: 通过静电纺丝法制备了一维 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 纳米纤维, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等方法对材料进行了表征, 测试了不同 Ga_2O_3 质量分数(0、40%、50%、60%、70%、100%)的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 纳米纤维(650 °C, 5 h)对应元件对三甲胺、丙酮、乙醛、乙酸、氨气、乙醇、甲醛 7 种气体的气敏性能。结果表明: 在室温(25 °C)时, 60%(w/w) Ga_2O_3 -40%(w/w) SnO_2 纳米纤维对三甲胺气体具有较高的灵敏度和较短的响应/恢复时间。对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的灵敏度达到 51; 检出限达到 0.8 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, 其灵敏度为 1.3。

关键词: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$; 气敏性能; 静电纺丝法; 三甲胺; 纳米纤维

中图分类号: O614.121; O614.37+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0309-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.021

Preparation and Gas-Sensing Properties of One-Dimensional $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Nanofibers

WU Hai-Yan¹ GAN Zheng-Qiang¹ CHU Xiang-Feng^{*1} LIANG Shi-Ming^{*2} HE Li-Fang¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243032, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi, Shandong 276005, China)

Abstract: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ one-dimensional nanofibers were prepared by electrospinning method. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Visible diffuse reflection spectrum (UV-Vis DRS), etc. Gas-sensing properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (650 °C, 5 h) nanofibers with different Ga_2O_3 mass fractions (0, 40%, 50%, 60%, 70wt%, 100%) were prepared. The responses of gas sensors made from $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (650 °C, 5 h) nanofibers to seven kinds of gases including trimethylamine, acetone, acetaldehyde, acetic acid, ammonia, ethanol and formaldehyde were investigated. The results showed that the 60%(w/w) Ga_2O_3 -40%(w/w) SnO_2 nanofibers had a higher response to trimethylamine, shorter response/recovery time; at room temperature (25 °C), the response of this composite material to 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ trimethylamine reached 51, the minimum detection limit for trimethylamine could reach 0.8 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ and the response was 1.3.

Keywords: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$; gas-sensing properties; electrospinning; trimethylamine; nanofibers

0 引言

三甲胺是一种具有恶臭性气味的气体, 鱼类等海产品死亡后自然降解会释放出这种气体^[1], 根据鱼类等海产品释放出的三甲胺浓度, 可以判断鱼类

等海产品的新鲜程度^[2-3]。此外, 研究表明长期接触环境中三甲胺气体对人呼吸系统和神经系统具有一定危害, 例如使人呼吸受到抑制, 妨碍正常呼吸功能^[4]。目前常见的三甲胺气体的检测方法有质谱法^[2]、气相色谱法^[2]和离子色谱法^[5]等, 但这些方法存

收稿日期: 2019-09-09。收修改稿日期: 2019-11-01。

国家自然科学基金(No.61671019, 61603001)资助项目。

*通信联系人。E-mail: maschem@sohu.com, lsmwind@163.com

在着仪器体积庞大、价格昂贵、过程繁琐、无法进行实时检测等问题。近年来,气体传感器因具有成本低,可集成化,操作简单和功耗低等优点成为研究热点^[6-7]。

关于三甲胺气敏材料已有相关报道,例如,Zhang 等^[8]通过水热法制备的介孔 In_2O_3 纳米微球在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $10\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的灵敏度是 57,响应和恢复时间分别是 4、11 s。Yang 等^[9]采用水热法制备了 MoO_3 纳米带,该材料在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $50\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的灵敏度较好,检测限为 $1\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Chu 等^[10]利用微波加热法制备 SnO_2 纳米材料,发现该材料在 $255\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $0.001\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的灵敏度约为 3,且选择性好。单一金属氧化物虽具有较好的气敏特性,但依然存在工作温度较高的问题,在室温下对低浓度三甲胺的检测仍然是个挑战。近年来,研究者们通常通过 2 种氧化物复合来改善工作温度。 Ga_2O_3 是一种宽禁带半导体材料,具有较好的化学稳定性和热稳定性,但 Ga_2O_3 气体传感器在室温下检测性能较差^[11]。 SnO_2 作为一种气体传感材料,被广泛用于各个领域。金属氧化物的复合是一种改善材料气敏性能的有效手段,如:Lu 等^[12]利用湿化学法获得的 ZnO/SnO_2 纳米复合材料在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $0.5\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_2 灵敏度比纯 ZnO 、 SnO_2 材料高 2 个数量级。Liu 等^[13]利用丝网印刷法获得的 $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ 厚膜,该材料在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $30\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2S 的灵敏度是 622,而纯 SnO_2 在工作温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 H_2S 的灵敏度仅有 17.2。

因此我们利用静电纺丝法制备了不同组成的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 一维纳米纤维,研究其对三甲胺、丙酮等 7 种常见气体的气敏性能,发现该材料在室温下($25\text{ }^\circ\text{C}$)对三甲胺表现出较好的气敏性能。

1 实验部分

1.1 前驱体溶液的配制

以 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、DMF(N,N 二甲基甲酰胺)、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)为原料,其中 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量总和占前驱体溶液质量的 10%,以最终 Ga_2O_3 和 SnO_2 的质量百分比换算出 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量;DMF 和 PVP 的质量占前驱体溶液质量的 75%和 15%。按照上述计算质量百分比,将称量好的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中,然后加入定量的 DMF 搅拌,搅拌至溶解完全后向其中缓慢加入 PVP,继续搅拌直至溶液澄清透明。

1.2 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的制备

将 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 前驱体溶液放入 10 mL 普通医用注射器中,高压电源的正极接到针头上,负极接到接收板上,外加电压 12 kV,针头与接收板之间的距离 12 cm,注射器垂直于接收板。在电场力的作用下,在接收板上将获得 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 前驱体。将获得的前驱体放入烘箱里 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行烘干,保温约 10 h,再将前驱体放入马弗炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 5 h (升温速率是 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),然后降温得到的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料用于进行表征和气敏性能测试。用上述方法分别制备出不同 Ga_2O_3 质量分数 (0、40%、50%、60%、70%、100%) 的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 纳米纤维,依次标记样品 Ga0、Ga40、Ga50、Ga60、Ga70、Ga100。

1.3 气敏元件制作和气敏性能测试

取少量 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 粉体放在玛瑙研钵中,加入一定量松油醇,经过研磨调浆后涂到带有金属丝的 Al_2O_3 陶瓷管(长约 8 mm,内圈直径约 2.6 mm,外圈直径约为 2 mm)的表面,Ni-Cr 加热丝放置到陶瓷管中,制成旁热式气敏元件。将 5 L 的长颈玻璃瓶清洗干净,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热烘干,用微量进样器抽取相应浓度的待测的液体注射到 5 L 加热的长颈玻璃瓶中汽化,冷却至室温后得到相应浓度的待测的蒸汽。通过调控加热丝两端的电压和流经的电流来调节陶瓷管上表面材料的温度,灵敏度(Response)定义为:

$$R=R_a/R_g$$

其中, R_a 是气敏元件在空气中的电阻, R_g 是气敏元件在被测气体中的电阻。

1.4 材料表征

采用德国 Netzsch STA449F3 型同步热重分析仪(TG-DSC)研究前驱体的相变过程;Bruker D8 Advance 型号的 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的相组成(辐射源 $\text{Cu K}\alpha$,波长 0.154 056 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $15^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)和 Hitachi S-4800 型号的扫描电镜(SEM)表征材料的微观形貌(加速电压为 10 kV);日本岛津公司的 UV-3600 型紫外-可见分光光谱仪(UV-Vis DRS)研究材料的带隙宽度;ASAP 2010C 型号的比表面积与孔隙度吸附仪分析样品的比表面积和孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是 Ga60 前驱体的 TG-DSC 曲线图。首先,

在 10~100 ℃ 之间的质量损失和对应的吸热峰可能是 Ga₆₀ 前驱体表面少量水以及结晶水的失去^[14-15];其次,在 200 ℃ 左右的质量损失和对应的放热峰是锡盐的分解和相应的 SnO₂ 的生成^[16]以及有机溶剂(DMF)的蒸发^[17];在 280~400 ℃ 之间的失重主要是 PVP 的氧化分解^[17-18]和镓盐的分解^[19],对应的放热峰应是由 PVP 的氧化分解、Ga₂O₃ 的生成共同形成的;在 400~550 ℃ 之间的失重和放热峰来源于 PVP 分解后的 C 和 CO 的氧化^[20];最后,550 ℃ 后 TG 曲线已经基本没有质量损失了;而 DSC 曲线在 600 ℃ 后基本趋平,所以选定 650 ℃ 为制备 Ga₆₀ 前驱体材料的热处理温度。

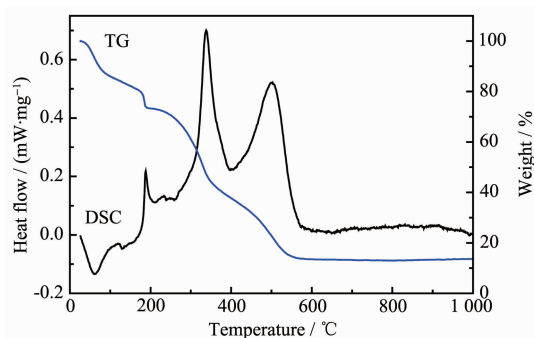


图1 Ga₆₀ 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of Ga₆₀ precursor

图 2 是不同比例的前驱体在 650 ℃ 下热处理 5 h 得到的 Ga₂O₃/SnO₂ 复合材料的 XRD 图。在 XRD 图中的 Ga₀ 和 Ga₁₀₀ 衍射峰的位置分别与标准卡片(PDF No.71-0652 和 41-1103)相吻合,无明显杂质特征峰的形成(SnO₂ 晶型是四方型,Ga₂O₃ 是单斜晶系的 β -Ga₂O₃)。通过谢乐公式 $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (D 为晶粒尺寸; K 为校正系数,本实验取 0.9; λ 为 X 射线波

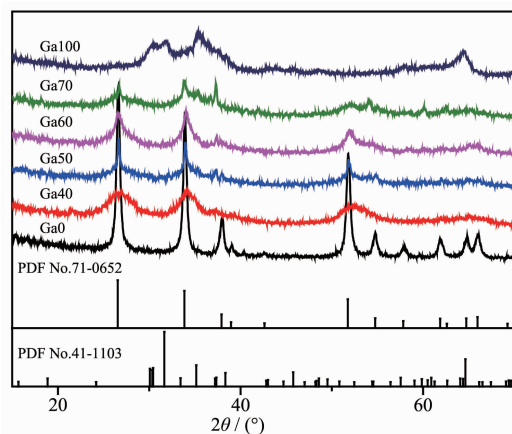


图2 不同质量比例的 Ga₂O₃/SnO₂ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ga₂O₃/SnO₂ with different mass ratios obtained at 650 ℃ for 5 h

长,为 0.154 056 nm; β 为衍射峰的半高宽度,需转化为弧度; θ 为衍射角) 计算出 Ga₀ 的平均粒径是 20.7 nm。从图 2 可以看出,相对于 Ga₀ 材料,随着 Ga₂O₃ 含量的增加,复合材料中 SnO₂ 的衍射峰强度逐渐减弱,半峰宽逐渐增大,粒径逐渐减小,说明 Ga₂O₃ 的加入不利于 SnO₂ 晶化^[21]。

图 3 是 Ga₀、Ga₄₀、Ga₅₀、Ga₆₀、Ga₇₀、Ga₁₀₀ 的 SEM 图以及 Ga₆₀ 的 EDS 能谱图。由图 3(a~f)可知,不同比例 Ga₂O₃/SnO₂ 材料的形貌没有太大的差别。图 3(a)表明许多 SnO₂ 纳米颗粒组成了纳米纤维。图 3(b~f)表明,纳米纤维外壁比较光滑,且部分纳米纤维发生断裂,这可能是因为实验过程中热处理温度过高而导致纳米纤维发生断裂^[22]。除此之外,从图 3(a~f)的 SEM 图中可以看到有少量纳米纤维发生团聚,这可能是纺丝过程中由于表面电荷分布不均匀造成的^[23]。从 Ga₆₀ 的 EDS 能谱图(图 3g)中可以看出(图中 σ 为标准偏差),Ga₆₀ 是由 Ga、O、C、Sn 元素组成,Ga₂O₃/SnO₂ 的质量比值接近 3/2,接近制备前预想的质量比值(3/2)。

图 4 是 Ga₆₀ 的 XPS 谱图。由图 4a 可知该材料是由 Ga、Sn、C 和 O 元素组成,较弱的 C1s 峰是由于材料在检测过程中空气中的碳氢化合物吸附在检测装置的表面导致^[24]。图 4b 是 Ga2p 和 Ga3d 图谱,其中 Ga2p_{3/2} 的峰位于 1 118.7 eV,Ga2p_{1/2} 的峰位于 1 145.7 eV,两者之间的能量差为 27 eV,和文献报道中 Ga2p 的标准带隙能相吻合,表明 Ga-O 键的存在。位于 19.7 eV 的 Ga3d 峰可能来源于 β -Ga₂O₃^[25-26]。图 4c 中出现在 486.3 和 494.7 eV 的 2 个峰是 Sn 的 3d 特征峰,分别代表 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2},表明 Sn⁴⁺ 的存在。图 4d 是 O1s 谱图,可以分成 2 个峰,分别对应于介孔材料表面的 2 种氧类型。位于 530.2 eV 处的峰是表面晶格氧 O²⁻,另一个位于 531.5 eV 处的峰是材料表面的吸附氧 O⁻。Ga₆₀ 材料表面吸附氧的存在有利于提高其气敏性能^[27]。

图 5 是 Ga₀、Ga₁₀₀ 和 Ga₆₀ 材料在波长 220~800 nm 范围内的紫外-可见光吸收光谱和相应的带隙宽度图。从紫外-可见光吸收光谱图中可以看出,Ga₀、Ga₁₀₀、Ga₆₀ 材料在波长 200~450 nm 范围内均有一定的吸收,Ga₆₀ 材料的吸收带发生了红移,吸收能力相比于 Ga₀、Ga₁₀₀ 材料明显增强^[28]。根据公式: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$,其中: α 为吸收系数(吸光度); A 为吸收常数; h 为 Planck 常数; ν 为光子频率; E_g 为带隙宽度。利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图。由图 5 内插图

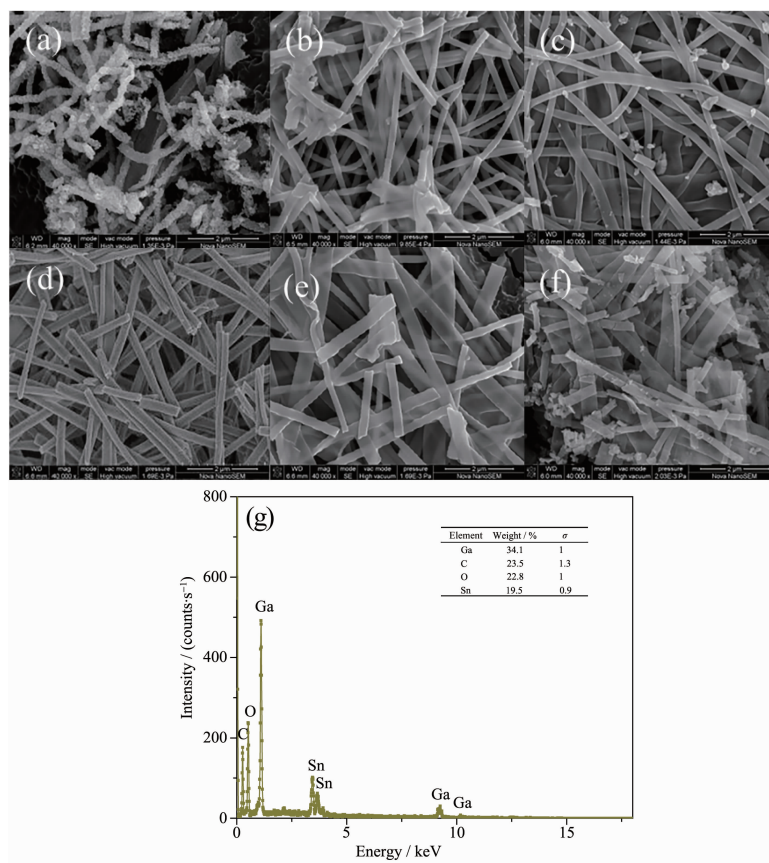
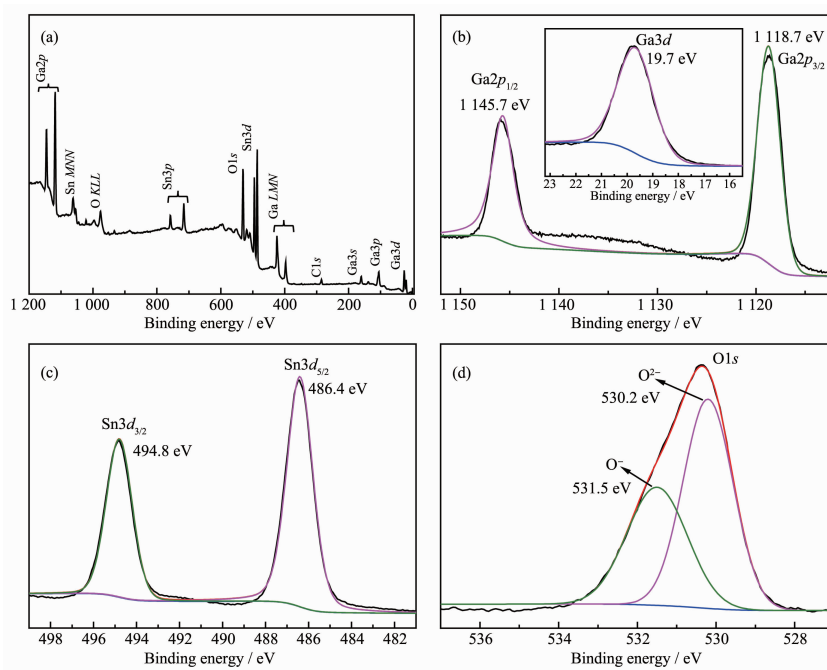


图 3 (a~f) Ga0、Ga40、Ga50、Ga60、Ga70 和 Ga100 (650 °C, 5 h) 的 SEM 图以及 (g) Ga60 的 EDS(能量色散谱仪)图

Fig.3 (a~f) SEM images of Ga0, Ga40, Ga50, Ga60, Ga70, Ga100 (650 °C, 5 h) and (g) EDS (energy dispersion spectrometer) spectrum of Ga60



(a) Survey spectrum; (b) Ga2p; (c) Sn3d; (d) O1s

图 4 Ga60 (650 °C, 5 h) 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra and fitted data of the as-prepared Ga60 (650 °C, 5 h)

可知 Ga0 和 Ga100 的带隙宽度相对较高, 分别是 4.11 和 3.87 eV, 与文献报道基本相近^[29]。2 种材料复合后的带隙宽度是 3.78 eV, 带隙宽度有所降低, 有利于材料气敏性的提高^[30]。

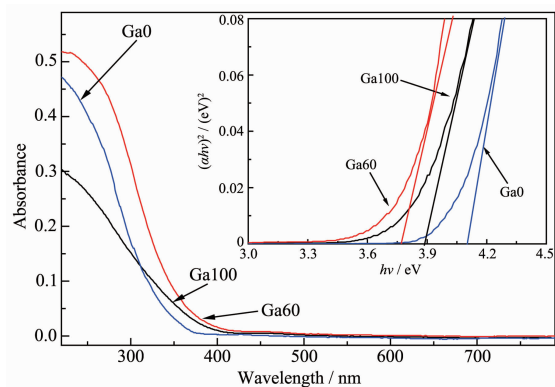


图5 不同质量比例的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 的 UV-Vis DRS 和相应的带隙宽度

Fig.5 UV-Vis DRS and the corresponding band gap energy of the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ with different mass ratios

图 6 是 Ga60(650 °C, 5 h) 的氮吸附脱附等温线和相应的孔径分布曲线图, 从图中可以看出该材料的吸附等温线的类型是 IV 型, 吸附等温线中出现了明显的 H2 型回滞环^[30]。由孔径分布图可知材料的平均孔径约 6.9 nm, 说明材料中有介孔的存在。表 1

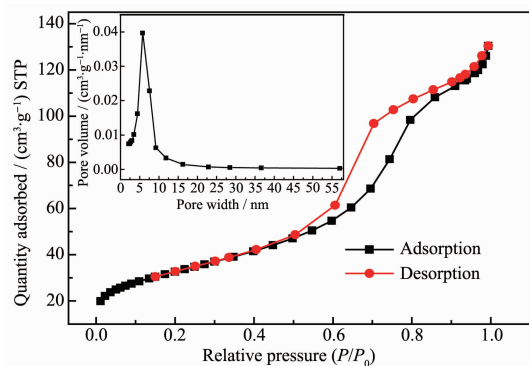


图6 Ga60 (650 °C, 5 h) 的氮吸附-脱附等温线和相应的孔径分布曲线

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Ga60 (650 °C, 5 h) and corresponding pore size distribution curves

列出了不同比例 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合氧化物的比表面积和孔径大小分布。从表中可以看出, Ga60 材料的比表面积最大, 达到 $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。经计算可知, Ga60 材料的比表面积比 Ga0 材料的比表面积 ($27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 提升了约 3.3 倍, 比 Ga100 材料的比表面积 ($21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 提升了约 4.6 倍, 比表面积增加有利于材料表面吸附更多被测气体, 提升表面化学反应, 实现气敏性能的提高^[31]。

2.2 材料的气敏性能

图 7 是 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料对 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 三甲胺在不同工作温度下的灵敏度图。由图 7 可知, 在不同的工作温度下, 随着温度的升高, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的灵敏度逐渐降低, 这可能是工作温度升高时, 目标气体在与 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料表面的氧离子发生作用之前被解吸, 从而使灵敏度下降^[32]。不同质量比例的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料均在室温下 (25 °C) 对 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 三甲胺灵敏度最好。其中, Ga100 和 Ga0 材料在室温下对 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三甲胺的灵敏度分别只有 1.54 和 3.5。当 Ga_2O_3 含量在 0~60% 范围内, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料灵敏度随着含量的增加而升高, 当 Ga_2O_3 含量达到 60% 时, 复合材料的灵敏度达到最高 (51)。当 Ga_2O_3 含量继续升高, 复合材料的灵敏度反而下降, 这可能是因为复合过量的

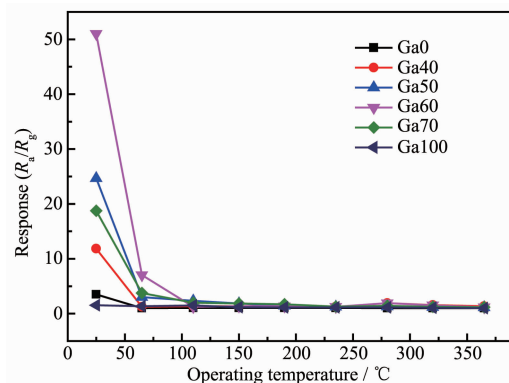


图7 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 对 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三甲胺在不同工作温度下的灵敏度

Fig.7 Gas sensing responses of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ composites to $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ trimethylamine at different operating temperatures

表 1 不同质量比例的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合氧化物的比表面积和孔径大小

Table 1 Specific surface area and pore size of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ complex oxides with different mass ratios

Sample	Ga100	Ga70	Ga60	Ga50	Ga40	Ga0
BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	21	45	117	38	30	27
Pore size / nm	12.3	11.4	6.9	15.4	19.7	33.6

Ga_2O_3 , 不利于 SnO_2 晶化, 会影响 SnO_2 的导电性能, 致使复合材料的电阻增大, 影响复合材料的气敏性能^[33]。表明当 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 进行适量的复合后可以提高气敏性能, 可能反应机理如下^[11,34]:

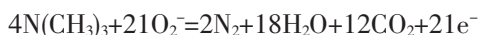
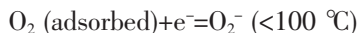


图 8 是不同工作温度下 Ga60 (650 $^\circ\text{C}$, 5 h) 对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 7 种气体的灵敏度对比图。由图可知 Ga60 复合材料室温下(25 $^\circ\text{C}$)对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酮、乙酸、乙醛、氨气、乙醇、甲醛、三甲胺 7 种气体灵敏度最高, 其中对三甲胺的灵敏度为 51, 而同等条件下, 该材料对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酮、乙酸、乙醛、氨气、乙醇、甲醛的灵敏度分别是 3.2、5.1、18.3、14.2、18.5、19.3, 这表明 Ga_2O_3 含量在 60% 时的复合材料对三甲胺表现出较好灵敏度。

图 9 是室温下(25 $^\circ\text{C}$)由静电纺丝法制备的 Ga0、

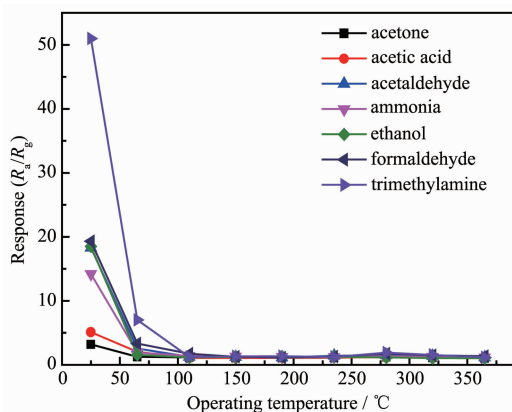


图 8 不同工作温度下 Ga60 (650 $^\circ\text{C}$, 5 h) 对浓度为 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同气体的灵敏度

Fig.8 Responses of the sensor based on Ga60 (650 $^\circ\text{C}$, 5 h) to seven kinds of test gases (1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) at different operating temperatures

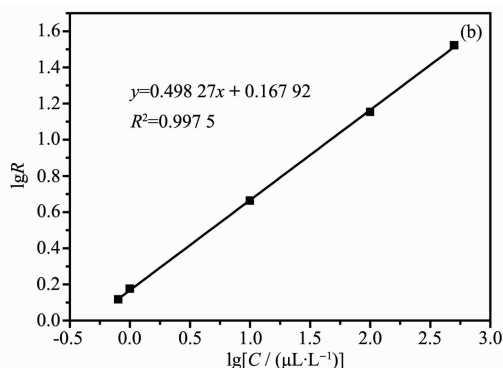
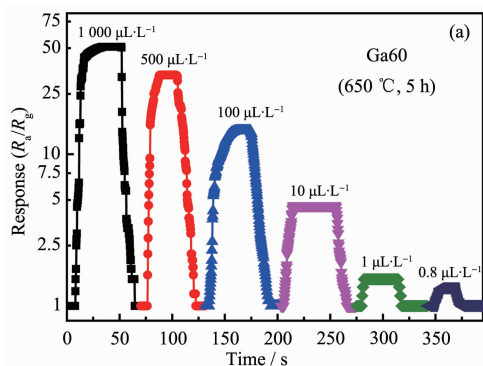


图 10 Ga60 材料在工作温度为 25 $^\circ\text{C}$ 下 (a) 对不同浓度下三甲胺的响应/恢复曲线和 (b) 灵敏度随浓度的变化曲线

Fig.10 Response/recovery curves of the sensor based on Ga60 composite to different concentrations of trimethylamine at the operating temperatures of 25 $^\circ\text{C}$ and (b) corresponding sensitivity change curves with concentration

Ga100 和 Ga60 材料对 7 种气体的灵敏度对比图。由图 9 可知 Ga60 复合材料对 7 种气体的灵敏度相对于 Ga0、Ga100 材料都有一定程度的提高, 其中对三甲胺的灵敏度最高, 且灵敏度为 51。Ga60 复合材料对三甲胺的灵敏度分别是 Ga100 和 Ga0 材料的 33.1 倍和 14.6 倍, 该复合材料对三甲胺的灵敏度远高于其它 6 种气体。以上结果表明该复合材料有利于提高材料的气敏性能。

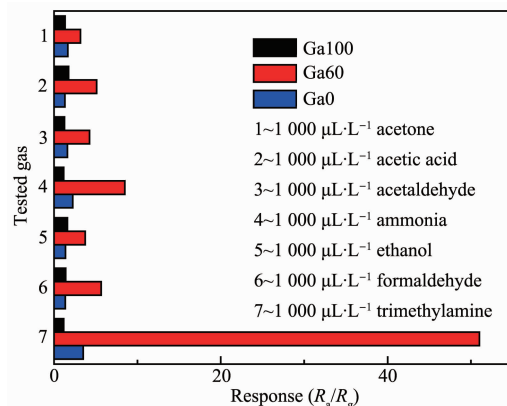


图 9 Ga0、Ga100 和 Ga60 材料在工作温度为 25 $^\circ\text{C}$ 下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 七种气体的灵敏度对比

Fig.9 Responses of the sensors based on Ga0, Ga100 and Ga60 composite to seven kinds of vapors (1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) at 25 $^\circ\text{C}$

响应时间和恢复时间也是衡量气敏材料的一个重要因素。响应和恢复时间越短越好(元件在空气中的电阻达到稳定后(R_a)到接触被测气体后电阻发生变化至稳定(R_g)需要消耗时间, 元件从 R_a 变化到 90%($R_g - R_a$)需要的消耗时间是响应时间, 元件从被测气体放入空气中, 电阻从 R_g 变化到 10%($R_g - R_a$)的时间是恢复时间)。Ga60 材料在室温(25 $^\circ\text{C}$)下对不同浓度三甲胺的响应/恢复曲线如图 10a 所示, 该材料的

响应时间和恢复时间都较短,对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的响应和恢复时间分别约 9、7 s。当三甲胺浓度是 0.8 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,该材料对三甲胺仍有响应,且灵敏度达到 1.3。此外,图 10b 是室温下 Ga60 材料的灵敏度与三甲胺浓度的变化关系图。利用 $\lg R$ (灵敏度的对数)对 $\lg C$ (浓度的对数)作图,结果表明 Ga60 材料的灵敏度的对数和浓度的对数之间具有较好的线性关系,线性关系式为 $y=0.498\ 25x+0.167\ 92$,相关系数 R^2 为 0.999 75,其中 x 为三甲胺浓度的对数形式, y 为材料灵敏度的对数形式。

重复性也是衡量气敏性能优劣的一个重要参数。图 11 是 Ga60 材料在工作温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的重复性测试图,从图中可以看出,5 次连续测试的灵敏度波动误差范围在 5% 以内,波动在正常范围内,证明该材料有较好的重复性^[35]。

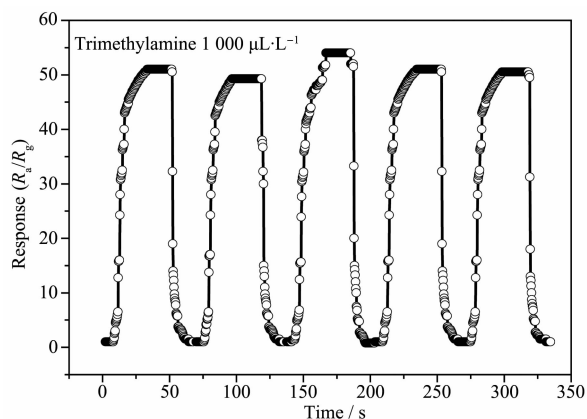


图 11 Ga60 材料在工作温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的重复性测试

Fig.11 Repeatability test of 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ trimethylamine with Ga60 composite at the operating temperatures of 25 $^{\circ}\text{C}$

3 结 论

采用静电纺丝法制备不同比例的一维 Ga₂O₃/SnO₂ 纳米纤维复合材料,分别对不同比例的 Ga₂O₃/SnO₂ 复合材料进行了气敏性能测试。实验结果表明,Ga60 材料在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的灵敏度达到 51,而对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酮、乙醛、乙酸等 6 种气体的灵敏度均低于 20,可以看出 Ga60 材料灵敏度较好。Ga60 材料对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 三甲胺的响应和恢复时间分别约是 9 和 7 s,当三甲胺的浓度为 0.8 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其灵敏度仍高达 1.3。因此,静电纺丝法制备的一维 Ga₂O₃/SnO₂ 纳米纤维复合材料有望用于开发高灵敏度实用的三甲胺气体传

感器。

参考文献:

- [1] LIU Zhuang-Yang(刘仕阳). *Technology & Development of Chemical Industry*(化学技术与开发), **2009**,**39**(4):31-33
- [2] Shim J E, Baek H H. *J. Food Sci.*, **2012**,**77**(10):1071-1076
- [3] Chafer-Pericas C, Herraez-Hernandez R, Campins-Falco P. *J. Chromatogr. A*, **2004**,**1023**(1):27-31
- [4] Mitsubayashi K, Kubotera Y, Yano K, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**,**103**(1/2):463-467
- [5] DONG Shu-Bin(董书斌), ZHANG Qin(张琴). *Coal Chemical Industry*(煤化工), **2018**,**46**(1):69-72
- [6] Chu X F, Liang S M, Sun W Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2010**,**148**(2):399-403
- [7] LU Ge-Yu(卢革宇), QUAN Bao-Fu(全宝富), ZHANG Tong(张彤). *Instrument Technique and Sensor*(仪表技术与传感器), **2009**(S1):134-136
- [8] Zhang S, Song P, Tian Z B, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2018**,**75**(1):58-64
- [9] Yang S, Liu Y L, Chen W, et al. *Sens. Actuators B*, **2016**, **226**:478-485
- [10] Chu X F, Han Y L, Zhou S M. *Ceram. Int.*, **2010**,**36**(7):2175-2180
- [11] Jin C, Park S, Kim H, et al. *Sens. Actuators B*, **2012**,**161**(1/2/3):223-228
- [12] Lu G Y, Xu J, Sun J B, et al. *Sens. Actuators B*, **2012**,**162**(1):82-88
- [13] Liu H, Wu S X, Gong S P, et al. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**(6):1889-1894
- [14] Shen J Y, Zhang L, Ren J, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**, **239**:597-607
- [15] Barzegar F, Bello A, Fabiane M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**,**77**(4):139-145
- [16] Zhu J J, Zhu J M, Liao X H, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**53**(1/2):12-19
- [17] Teng L, Liu Y, Ikram M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, **537**(1):79-90
- [18] Ma D, Xin Y J, Gao M C, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**147**(14):49-57
- [19] Girija K, Thirumalairajan S, Mangalaraj D. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**236**:181-190
- [20] Chong P, Li G G, Geng D L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**(11):3592-3599
- [21] YU Long(余龙), LIU Tian-Mu(刘天模), WANG Zhong-Chang(王中长). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺), **2005**,**13**(5):75-77

- [22] LOU Li-Hua(娄莉华), ZHANG Hong-Nan(张弘楠), TAN Xiao-Hong(覃小红). *Journal of Donghua University*(东华大学学报), **2016**,**42**(5):654-662
- [23] XI Hong-Xue(奚红雪), LIU Xin-Gang(刘新刚), ZHANG Chu-Hong(张楚虹). *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), **2019**,**35**(06):87-93
- [24] Ramana C V, Rubio E J, Barraza C D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2014**,**115**(4):043508
- [25] Xiao H Y, Liu Y J, Fang W H. *J. Mol. Struct.*, **2007**,**802**(1): 99-103
- [26] Zheng B, Hua W, Yue Y, et al. *J. Catal.*, **2005**,**232**(1):143-151
- [27] LIN Long(林珑), LÜ Cheng(吕程), LI Hai(李海). *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2019**,**47**(6):117-120
- [28] ZHANG Qin-Ku(张钦库), YAO Bing-Hua(姚秉华), ZHANG Ya-Ning(张亚宁), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报), **2016**,**36**(7):2436-2442
- [29] Ayeshamariam A, Ramalingam S, Bououdina M, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2014**,**118**(3):1135-1143
- [30] GUO Wei-Wei(郭威威), ZHOU Qi-Lin(周麒麟), LU Wei-Li(陆伟丽). *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2018**,**49**(12):12129-12136,12143
- [31] WANG Xiao-Dong(王晓东), ZHOU Li-Xing(周利星), WEI Ying(魏莹), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), **2018**,**37**(11): 249-254
- [32] GAO Cui-Ping(高翠苹), WANG Yan(汪艳), CHU Xiang-Feng(储向峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1):59-64
- [33] SI Li-Fen(司莉粉), ZHANG Zi-Li(詹自力), LI Guang-Wei(李广伟). *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2014**,**42**(2):102-104
- [34] Park S, Kim H, Jin C, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**,**13**(5):3427-3432
- [35] CHEN Peng-Peng(陈鹏鹏), WANG Jing(王兢), ZHANG Chun-Li(张春丽), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(8):1827-1836