

同轴异质 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合纤维的构筑及其甲醛敏感性能

吴煜霞 杜海英 张钊睿 丛丽颖 孙鹏程 许帅康 侯腾跃 孙舒鹏

Fabrication of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -coaxial-electrospinning fiber and investigation on its formaldehyde sensing properties

WU Yuxia, DU Haiying, ZHANG Zhaorui, CONG Liying, SUN Pengcheng, XU Shuaikang, HOU Tengyue, SUN Shupeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210709.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一步水热合成 Sm^{3+} - $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维及可见光催化性能

One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of Sm^{3+} - $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers

复合材料学报. 2019, 36(9): 2139–2146 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181122.001>

SnO_2 - Fe_2O_3 复合材料应用于碳纳米管集流体对锂离子电池性能的影响

Effect of SnO_2 - Fe_2O_3 composites on performance of carbon nanotubes current collectors for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2019, 36(7): 1753–1760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180927.001>

静电纺纤维素纳米晶体/壳聚糖-聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征

Preparation and characterization of electrospun cellulose nanocrystals/chitosan-polyvinyl alcohol composite nanofibers

复合材料学报. 2018, 35(4): 964–972 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.004>

负载BMP-2和BSA的丝素蛋白/聚左旋乳酸-己内酯三维纤维屏障膜的制备及性能

Preparation and characterization of 3D fibrous barrier mat of silk fibroin/poly(L-lactide-co-caprolactone) loaded with BMP-2 and BSA

复合材料学报. 2017, 34(12): 2810–2818 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170314.001>

一步法制备纳米 SnO - SnO_2 复合材料及其光催化性能增强机制的光生载流子动力学

One step synthesis of nano SnO - SnO_2 composites and the photoinduced charge carrier dynamics for the enhanced photocatalytic performance

复合材料学报. 2018, 35(10): 2624–2631 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171214.002>

$\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 异质结制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of $\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ heterojunction

复合材料学报. 2020, 37(12): 3128–3136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210709.001

同轴异质 In₂O₃/SnO₂ 复合纤维的构筑及其
甲醛敏感性能



吴煜霞¹, 杜海英^{*1}, 张钊睿¹, 丛丽颖¹, 孙鹏程¹, 许帅康¹, 侯腾跃², 孙舒鹏²

(1. 大连民族大学 机电工程学院, 大连 116600; 2. 大连民族大学 信息与通信工程学院, 大连 116600)

摘要: 两种半导体材料合成的复合材料由于电子亲合能和带隙宽度差形成了同型异质或异型异质结, 利用异质结界面形成的费米能级效应可以提高界面载流子迁移率, 从而有效改善气体传感器的气敏性能。本文采用自行设计开发的多层同轴静电纺丝装置, 构筑了同轴异质复合纳米纤维 In₂O₃/SnO₂。所构筑的同轴异质复合纤维 In₂O₃/SnO₂ 外层较大的 In₂O₃ 纳米颗粒附着在内层较小 SnO₂ 纳米颗粒表面, 形成中空的分级纤维结构。同轴异质复合纤维 In₂O₃/SnO₂ 中由于存在大量的 N-N 同型异质结界面, 电子迁移率增强, 表面活性增强, 吸附氧含量增加, 对甲醛表现出良好的气敏性能。在 250℃ 环境下, 同轴复合纤维 In₂O₃/SnO₂ 气敏元件对 50×10⁻⁶ 的甲醛响应为 14.12, 分别是 SnO₂、In₂O₃ 和混合异质 In₂O₃/SnO₂ 气敏元件对甲醛响应的 3.22 倍、3.84 倍和 1.51 倍。同轴异质复合纤维 In₂O₃/SnO₂ 气敏元件对甲醛、乙醇、丙酮、甲苯和甲醇表现出良好的交叉选择性。利用同轴静电纺丝法构筑同轴异质复合纤维中提高半导体功能器件性能具有巨大的应用潜力和发展前景。

关键词: 同轴静电纺丝; 同型异质结; 气敏特性; 敏感机制; 甲醛响应; 复合纳米纤维

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2249-09

Fabrication of In₂O₃/SnO₂-coaxial-electrospinning fiber and investigation on
its formaldehyde sensing properties

WU Yuxia¹, DU Haiying^{*1}, ZHANG Zhaorui¹, CONG Liying¹, SUN Pengcheng¹,
XU Shuaikang¹, HOU Tengyue², SUN Shupeng²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 2. Technology College of Information & Communication Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: Homo heterojunction or hetero heterojunction will form at the surface of two kinds of different semiconductor due to the difference of electronic affinity and band gap width. The interface carrier mobility can be improved by means of Fermi level effect at interface of heterojunction, which improves the gas sensitivity performance of gas sensor. The coaxial heterocomposite In₂O₃/SnO₂ nanofibers were fabricated by a self-designed multilayer coaxial electrospinning device. The bigger In₂O₃ nanoparticles on the outer layer of In₂O₃/SnO₂ fibers grow on the surface of the SnO₂ nanoparticles on the inner layer of In₂O₃/SnO₂ fiber, which forms the hollow hierarchical fiber structure. N-N homo-heterojunctions interface between of In₂O₃ and SnO₂ nanoparticles will enhance electron mobility, surface activity and the content of adsorption oxygen, which will improve the adsorption capacity of In₂O₃/SnO₂ sensor to formaldehyde. The response of coaxial hetero-nanofiber In₂O₃/SnO₂ sensor is 14.12×10⁻⁶ to 50 ×10⁻⁶ formaldehyde, are 3.22 times, 3.84 times and 1.51 times of that of SnO₂, In₂O₃ and mixed hetero-nanofiber In₂O₃/SnO₂ sensor at 250℃. The coaxial hetero-nanofiber In₂O₃/SnO₂ sensor also shows excellent cross-selectivity to formaldehyde, ethanol, acetone, ammonia, toluene and methanol. The coaxial hetero composite synthesized by

收稿日期: 2021-04-21; 修回日期: 2021-06-09; 录用日期: 2021-06-27; 网络首发时间: 2021-07-09 14:27:12

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210709.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (61501081); 辽宁省自然科学基金 (2015020096); 辽宁省教育部春晖计划 (9920311)

通信作者: 杜海英, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为传感器及智能检测技术 E-mail: duhaiying@dlmu.edu.cn

引用格式: 吴煜霞, 杜海英, 张钊睿, 等. 同轴异质 In₂O₃/SnO₂ 复合纤维的构筑及其甲醛敏感性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2249-2257.

WU Yuxia, DU Haiying, ZHANG Zhaorui, et al. Fabrication of In₂O₃/SnO₂-coaxial-electrospinning fiber and investigation on its formaldehyde sensing properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2249-2257(in Chinese).

coaxial electrospinning has application potential and development prospect to improve semiconductor function device.

Keywords: coaxial electrospinning; homo-heterojunction; gas sensing properties; gas sensing mechanism; formaldehyde response; hetero-nanofiber

随着人类对能源的过度开发和使用，各类污染物质以气体的形态渗透在人与自然的生存空间里，给人类的健康带来了严重的威胁^[1]。浓度大于 0.6 mg/m³ 的甲醛可引起眼红、眼痒、咽喉不适或疼痛、胸闷、气喘、皮炎等^[2]。人们对微量污染气体的检测性能和精度提出了更高的要求。其中半导体气体传感器以其成本低，检测灵敏度高，响应及恢复时间短，操作简单^[3]，元件体积小可实时在线检测^[4]等诸多优点被广泛应用于冶金^[5]、石油石化^[6]、航空、医疗卫生气象^[7]等诸多领域。

SnO₂ 作为一种宽带隙 N 型金属半导体，具有表面存在化学活性点较多，机械性能良好^[8]，气体检测可逆等优点^[9]，被广泛用于挥发性有机气体的检测。而另一种广谱半导体气敏材料 In₂O₃ 具有宽禁带^[10]，低电阻率和高催化活性等优点^[11-13]。SnO₂ 和 In₂O₃ 常常以掺杂，复合等形式制成复合材料，用于提高其气敏性能。一些复合材料中由于存在同型或异型异质结不同程度的改变了两种材料晶界势垒的高度和载流子的浓度，从而改变了材料的电子输运特性，进而改善敏感元件的气敏性能^[14-18]。如 Liu 等^[19]制备了 P-NiO/n-ZnO 异质纳米复合材料，P-NiO/n-ZnO 中的异质结构形成的内电场抑制了光生载流子的复合，提高量子效率，有效改善催化剂的催化活性，对丙酮表现出很好的光催化性能。

本文基于异质理论对传统静电纺丝装置进行了改造，构筑了同轴异质结构的 In₂O₃/SnO₂ 纳米复合纤维，对得到的 In₂O₃/SnO₂ 纳米复合纤维进行表征分析，研究了其对甲醛的敏感特性，分析了同型异质复合纤维 In₂O₃/SnO₂ 对甲醛的敏感机制。

1 实验

1.1 原材料

实验中所需材料聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 购于美国 Sigma Aldrich 公司，In(NO₃)₃·6H₂O 购于上海麦克林生化有限公司，氯化亚锡 (SnCl₂·2H₂O)，N,N-二甲基四酰胺 (DMF) 和无水乙醇 (99.0%) 购于天津科密欧化学试剂有限公司 (中国)。上述化学试剂均为分析纯未经进一步纯化。

1.2 实验表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD-6100 日本) 分析晶体结构；采用扫描电子显微镜 (SEM)(JEOL model JSM-6490 日本) 分析形貌结构；采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS)(Thermo ESCALAB250 美国) 分析化学组成；采用 X 射线能量色散光谱仪 (EDX)(EDX-7000 日本) 分析元素含量；采用荧光光谱 (PLF-7000 日本) 分析样品的光学性质。

1.3 同轴静电纺丝装置设计

本文在传统静电纺丝装置基础上改进设计了多层同轴静电纺丝装置。该装置通过对纺丝前驱液，喷头直径及喷射速度的调整和控制实现多层同轴复合纤维的构筑，改善敏感材料的气敏性能。为了得到均匀的中空同轴异质结构，选用蓖麻油作为中间介质由内层推进器喷头喷出，SnO₂ 的纺丝前驱液和 In₂O₃ 的纺丝前驱液则分别由中层，外层推进器喷头喷出。所设计的同轴异质 In₂O₃/SnO₂ 复合纳米纤维结构示意图如图 1 所示。同轴纺丝过程中三种纺丝前驱液分别装在不同的推进器中通过各自的橡胶管道推进至定制喷头处，同轴纺丝喷头输出端由三层叠套在一起且不同内径的空心金属针头组成，圆心在同一轴线上，三个金属针头内径分别为 5 mm、7 mm 和 8.5 mm，分别与内层，中层和外层推进器相连。设定内中外三种纺丝前驱液推注速度分别为 0.46 μm/s、0.46 μm/s 和 0.5 μm/s，运动控制器实现推进器的同步推进，保证三种前驱液喷射流量接近。同轴纺丝喷头与接收装置间距由电机控制，工作腔内温，湿度分别由温度控制器和除湿设备控制，同

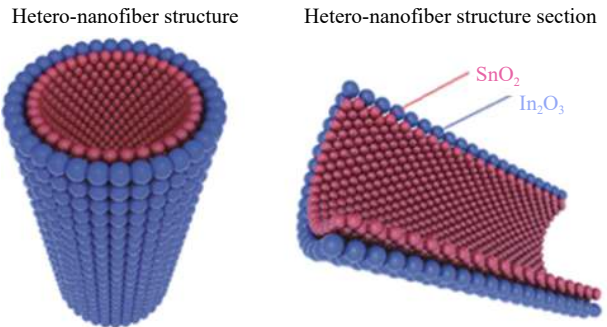


图 1 同轴异质 In₂O₃/SnO₂ 复合纳米纤维结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of composite nano-In₂O₃/SnO₂ fiber structure

SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 的 SEM 图像如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出 SnO_2 纳米纤维由许多排列致密均匀的 SnO_2 纳米小颗粒组成, 组成中空纤维的 SnO_2 小颗粒的粒径约为 20 nm。从图 5(b) 中可以看出 In_2O_3 纳米纤维呈立方晶系结构, 粒径相对 SnO_2 较大, 约为 37 nm, 且略显粗糙。图 5(d) 表明组成 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 的 SnO_2 和 In_2O_3 纳米颗粒呈无规律排布。图 5(c) 中心位置为 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 纤维的一个折断的截面, 可以看到 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 保持了中空的多级结构, 内层排列着粒径较小的 SnO_2 纳米颗粒, 在 SnO_2 纳米颗粒表面不规则的生长着粒径较大的 In_2O_3 纳米颗粒, 形成同轴异质的复合纳米纤维结构。 SnO_2 纳米颗粒和 In_2O_3 纳米颗粒间缝隙较大, 形成更多的嵌入式气敏通道, 大大增加了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的比表面积, 更多的小分子目标气体进入气敏通道与 SnO_2 和 In_2O_3 纳米颗粒互相作用^[21], 有效改善了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的气敏性能。

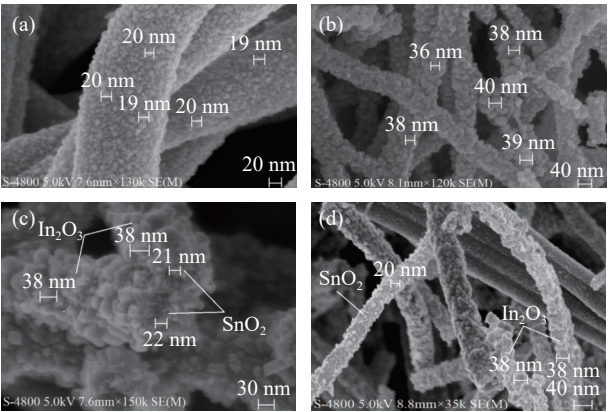


图 5 SnO_2 (a)、 In_2O_3 (b)、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d) 的 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of SnO_2 (a), In_2O_3 (b), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d)

进一步证实同轴异质纳米复合纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 中 In、Sn 和 O 元素的元素含量, 对 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 进行了 X 射线能量色散谱 (EDS) 分析, 同轴异质纳米复合纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的 EDS 图谱如图 6 所示。对图 6 中内嵌小图方框区域进行扫描, 检测到该样品区域同时存在 Sn、In 和 O 元素的特征峰。表明了同轴静电纺丝方法合成的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 纳米复合纤维中同时存在 In、Sn 和 O 三种元素, 由金属氧化物 In_2O_3 和 SnO_2 复合而成。表 1 列出了同轴异质纳米纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 图像中方框区域扫描的各元素含量百分比。Sn、In 和 O 三种元

素的质量百分比分别为 11.56%、39.58% 和 48.86%, 原子百分比分别为 48.9%、23.3% 和 27.8%。图谱中的 Fe、Cu 和 Co 是表征设备器材中固有杂质所造成的, 微量的 C 元素可能是由于烧结不完全或空气中吸附的有机分子所造成的。

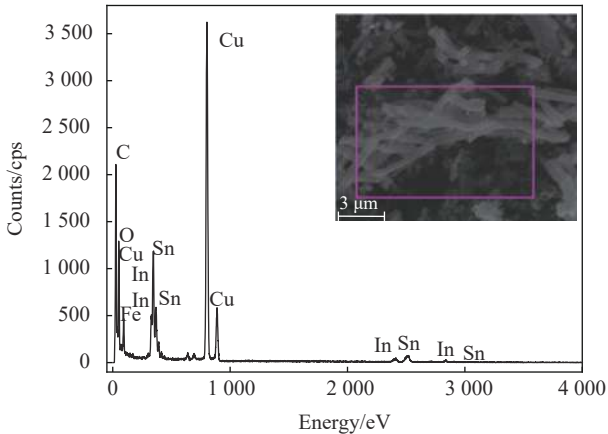


图 6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的 EDS 图谱
Fig. 6 EDS spectra of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$

表 1 同轴异质纳米纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的元素含量
Table 1 Elements content of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ composite nanofibers

Element	Mass fraction/wt%	Atomic fraction/at%
O	11.6	48.9
In	39.6	23.3
Sn	48.8	27.8

SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 的 XPS $\text{O}1\text{s}$ 谱如图 7 所示。其不对称 O 型轨道可以被拟合为三个峰, 分别表示晶格氧 (O_{lat})、吸附氧 (O_{ads}) 和缺陷氧 (O_{def})。图 7 给出了三种峰对应的峰面积, 根据峰面积可以计算出 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 的吸附氧含量占比分别为 20.9%、10.3%、31.9% 和 25.9%, 其中 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的吸附氧含量明显高于其他三种材料。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, 同轴异质纳米纤维中异质结含量较多, 吸附氧含量增加, 当 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 与目标气体相互作用时, 暴露于表面的吸附氧会吸附更多的目标气体分子, 提高了元件的气敏特性^[22-25]。

进一步对 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 四种纤维材料进行了比表面积及孔分布分析 (BET) 表征。图 8 为四种纤维的 N_2 等温吸附脱附曲线, 内嵌小图为其对应的孔径分布。可

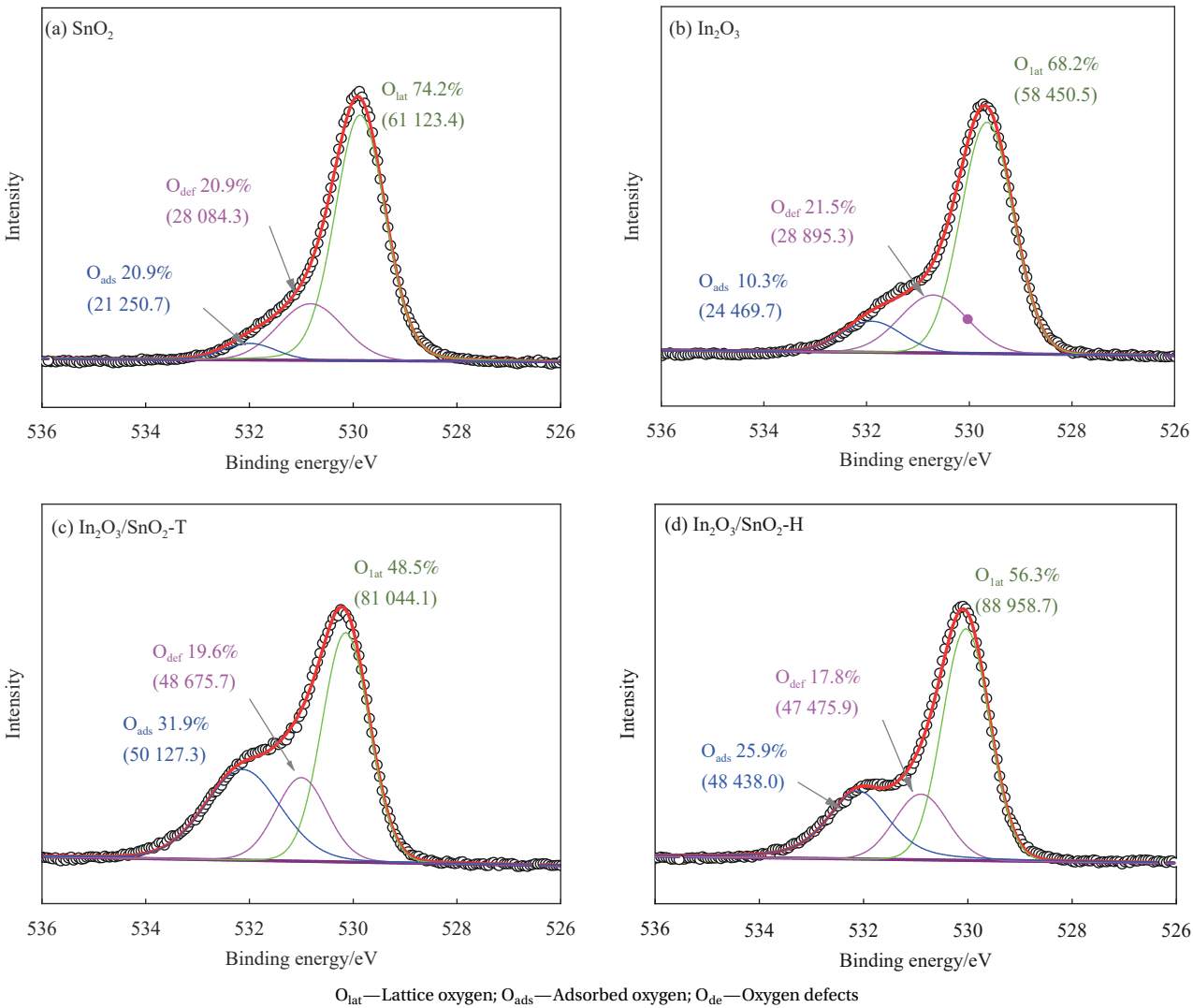


图 7 SnO_2 (a)、 In_2O_3 (b)、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d) 的 O1s XPS 图谱

Fig. 7 XPS O1s spectrum of SnO_2 (a), In_2O_3 (b), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d)

以看出四种纤维的孔径分布峰值均在 2~50 nm 之间，属于介孔材料。 $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ (A) 等温吸脱附曲线属于 IV 型等温线， $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3\text{-T}$ 在吸附机制上属于无序的介孔吸附，饱和区不明显，属于 H3 型迟滞回线，说明 $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合纤维是颗粒组成的分极材料构成^[26-27]。表 2 为 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 纤维的比表面积对比。其中 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 的比表面积明显大于其他三种材料，有利于气敏性能的改善。

3 气敏性能测试

图 9(a) 为 250℃ 下 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 气敏元件对 0.5×10^{-6} ~ 50×10^{-6} 的甲醛、乙醇、氨气、丙酮、甲苯和甲醇气体的交叉响应曲线。可以看出 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 气敏元件对甲醛的响应值明显高于

乙醇和丙酮，而对氨气、甲苯和甲醇等气体几乎不响应。

工作温度是衡量传感器性能的重要指标。图 9(b) 分别为 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件在 30×10^{-6} 甲醛浓度下与工作温度对应曲线图。可以看出 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件的最佳工作温度分别为 300℃、375℃、250℃ 和 375℃。相较于其他元件， $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 元件的工作温度有所降低。

图 9(c) 给出了 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件在 250℃ 工作温度下， 2×10^{-6} ~ 50×10^{-6} 的甲醛浓度下的响应灵敏度变化曲线。可以看到四种气敏元件在甲醛浓度从 2×10^{-6} 到 50×10^{-6} 的 7 个循环响应周期，响应灵敏度随着

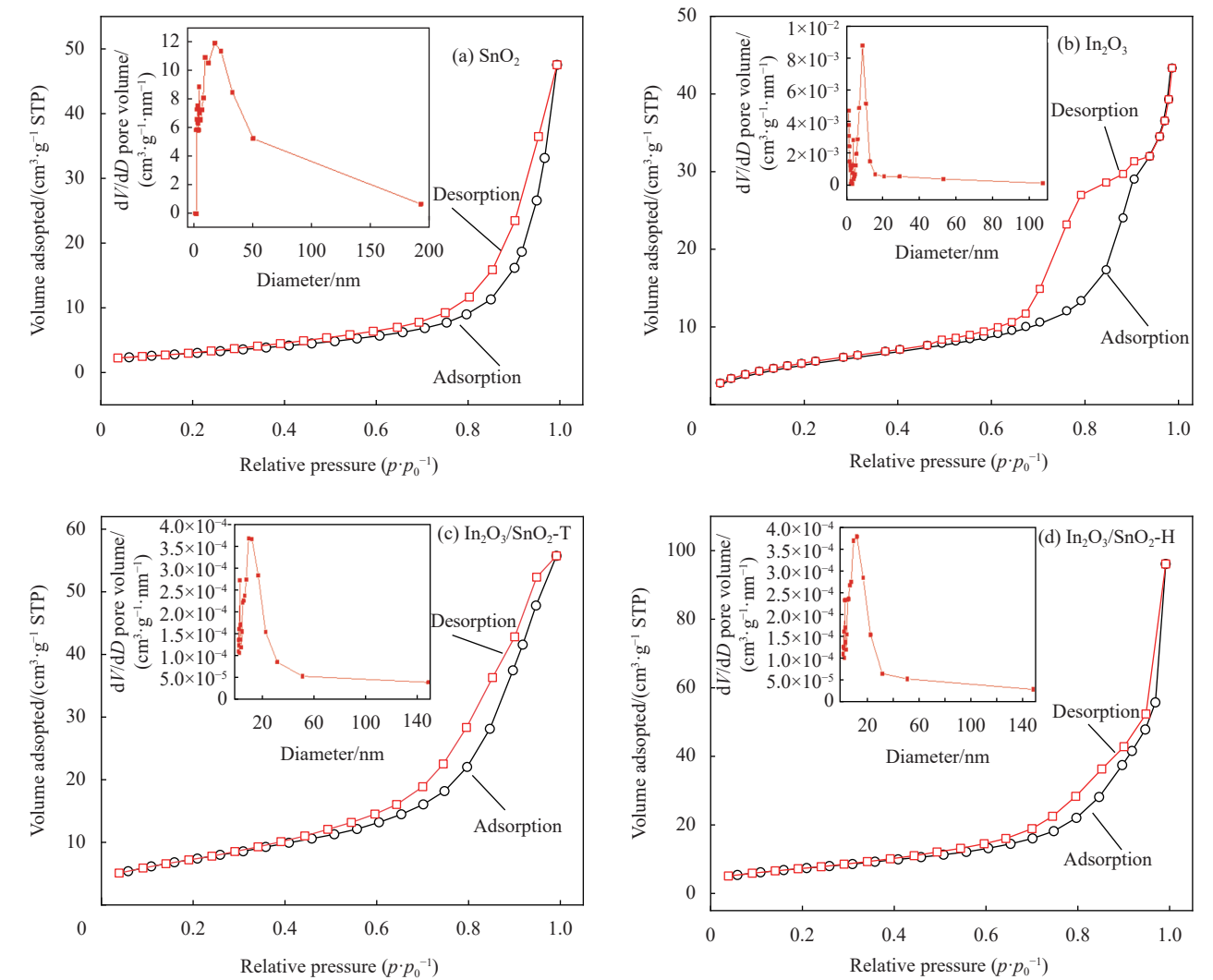


图8 SnO_2 (a)、 In_2O_3 (b)、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d) 的纳米纤维 N_2 等温吸附-脱附曲线

Fig. 8 N_2 isotherms adsorption-desorption curves of SnO_2 (a), In_2O_3 (b), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ (c) and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ (d) nanofibers

表2 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 的比表面积

Table 2 Specific surface areas of SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ nanofibers	
Sample	Specific surface areas/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
SnO_2	37.9230
In_2O_3	33.4763
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$	88.6171
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$	63.8690

甲醛浓度的增加而增加。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 气敏元件对甲醛表现出最佳的响应特性, 在 50×10^{-6} 甲醛浓度下 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 对甲醛的响应值分别为 4.38、3.68、14.12 和 9.37。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 分别是 SnO_2 、 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件对甲醛响应的 3.22 倍、3.84 倍和 1.51 倍。图 9(d) 给出了 250°C 工作温度下甲醛浓

度为 30×10^{-6} 时 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件的响应及恢复时间曲线。所示四种元件的响应及恢复时间无太大差异, 均在 20 s 左右。

4 气敏机制

与 SnO_2 、 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 传感器相比, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 传感器具有更好的气敏性能原因可以从几个方面分析。

首先同轴异质复合纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 中 SnO_2 和 In_2O_3 均匀的排列, 同性相斥的作用力使表面的晶粒受挤压、变长, 晶粒间的缝隙变大, 比表面积有所增加, 从而提高了元件的气敏性能。

图 10 为 SnO_2 和 In_2O_3 异质结传感机制能带示意图。其中, E_{VAC} 表示真空能级; E_{F} 表示费米能

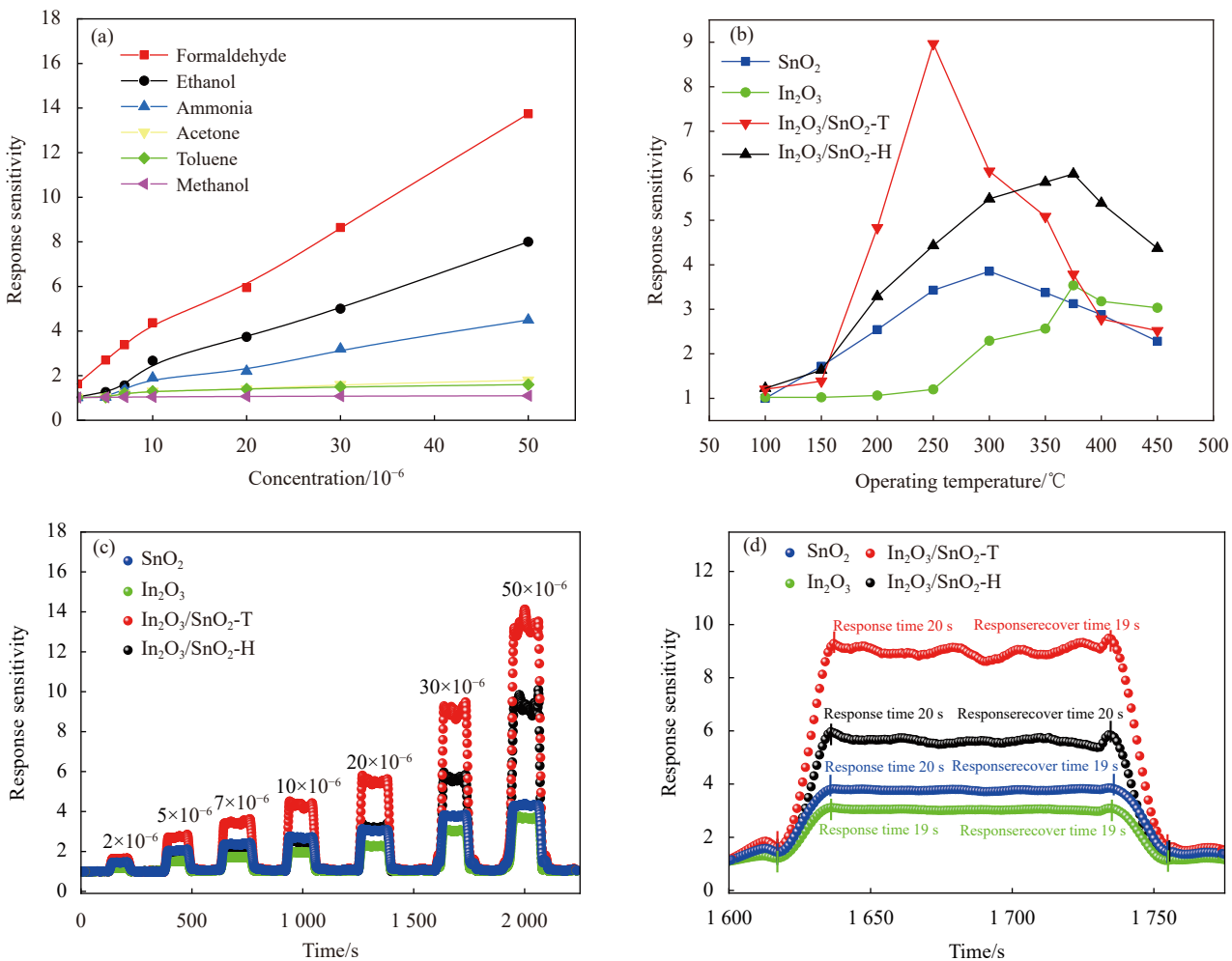


图 9 (a) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 气敏元件对甲醛、乙醇、氨气、丙酮、甲苯和甲醇气体的交叉响应曲线; (b) SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件工作温度曲线; (c) SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件对甲醛的动态响应曲线; (d) SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ 气敏元件的响应及恢复时间曲线

Fig. 9 (a) Cross-response curves of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ sensor to formaldehyde, ethanol, ammonia, acetone, toluene and methanol; (b) Sensitivities of SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ temperature curves; (c) Transient response curves of gas sensors based on the SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ to formaldehyde; (d) Response and recovery time of SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-T}$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-H}$ sensors

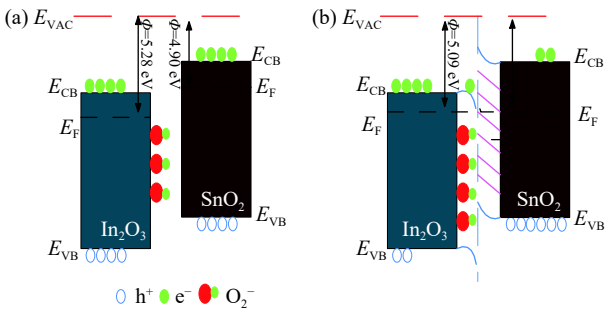


图 10 (a) SnO_2 和 In_2O_3 的能带示意图; (b) $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结传感机制和能带示意图

Fig. 10 (a) Schematic energy band diagram of SnO_2 and In_2O_3 ; (b) Schematic energy band diagram and illustration of sensing mechanism for a $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ heterojunction

级; E_{CB} 表示导带; E_{VB} 表示价带。组成复合材料的 SnO_2 和 In_2O_3 均为 N 型半导体, 真空能级与费米能级之差为 SnO_2 的功函数 Φ (4.90 eV), 小于 In_2O_3 的功函数 (5.28 eV)^[27-28], 由于 In_2O_3 和 SnO_2 原来的费米能级差使在接触界面上载流子从 SnO_2 移动到 In_2O_3 , 直至形成平衡的新费米能级。当 SnO_2 和 In_2O_3 接触时, 其界面处生成 N-N 型异质结, 电子在 SnO_2 和 In_2O_3 和之间的转移导致载流子迁移率增加^[29,16]。累积在表面的电子活性较高, 更容易与空气中的氧分子结合形成吸附氧, 对于以电子为主要载流子的 N 型半导体, 吸氧的形成使材料表面形成电子耗尽层 (Electron depletion layers, EDLs), 吸附氧含量越多, 耗尽层越

厚, 气敏材料的电阻越大。当处于还原性气体甲醛气氛中时, 表面吸附氧会与甲醛发生氧化还原反应, 耗尽层变薄, 同时释放电子回金属氧化物, 材料电阻降低^[30]。

5 结论

(1) 采用一种新型多层同轴静电纺丝装置设计制备了同轴纺丝纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, 并制备了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 基甲醛气体传感器, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 气敏元件对甲醛表现出优异的气敏性能。这归因于 In_2O_3 和 SnO_2 两种纳米颗粒在同轴纺丝装置下形成了均匀分布的异质结界面和在异质结处的良好电子输运特性, 利用同轴静电纺丝技术制备同轴异质复合纳米纤维对提高半导体功能器件性能具有巨大的应用潜力和发展前景;

(2) 自行设计开发了一种多层同轴静电纺丝装置, 构筑了同轴异质复合纳米纤维 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 。所构筑的复合纤维呈中空分层规律分布, In_2O_3 纳米颗粒生长在 SnO_2 纳米颗粒表面, 两者间缝隙较大, 形成更多的嵌入式气敏通道, 增加了其比表面积, 有利于小分子目标气体进入气敏通道与 SnO_2 和 In_2O_3 纳米颗粒互相作用;

(3) In_2O_3 和 SnO_2 接触时由于电子亲合能和带隙宽度差形成了同型异质结, 异质结界面形成的费米能级效应可以提高界面载流子迁移率。 N-N 同型异质结的存在为氧分子提供了更多的活性位点, 这是改善气敏性能的重要原因;

(4) 同轴静电纺丝法制备的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 同轴异质复合纤维气敏元件对甲醛表现出优异的气敏特性, 更高的响应灵敏度, 更低的工作温度和优秀的交叉选择性。

参考文献:

- [1] NIU R, HE F, JIANG Y, et al. Cycle and harm of main pollutants in thermal system of gas turbiner[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 546(3): 032028.
- [2] LIANG X S, YIN M J, LIU X Q, et al. Research progress of formaldehyde pollution in indoor air[J]. Chinese Journal of Public Health Management, 2019, 35(3): 343-348.
- [3] LI H, LI Y, LI M, et al. Facile and ultrasensitive electrochemical impedance sensing for formaldehyde based on silver ions doped in controllable and homogeneous silica microspheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 284: 657-662.
- [4] SONG K, PENG X, GUO W, et al. Health management decision of sensor system based on health reliability degree and grey group decision-making[J]. Sensors, 2018, 18(7): 2316.
- [5] LIU F Y, FAN Y Y, JIANG L X, et al. Photo-electrometallurgy for semiconductor elements extraction taking tellurium as example[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 397-405.
- [6] ZARGARI N, CHENG Z, PAES R. A guide to matching medium voltage drive topology to petrochemical applications[C]// Petroleum and Chemical Industry Technical Conference, 2017, 54(2): 1912-1920.
- [7] KOICHI S, NAN M, KEN W, et al. Effect of humid aging on the oxygen adsorption in SnO_2 gas sensors[J]. Sensors, 2018, 18(1): 254.
- [8] PINEAU N J, KELLER S D, AT GÜNTNER, et al. Palladium embedded in SnO_2 enhances the sensitivity of flame-made chemoresistive gas sensors[J]. ECS Meeting Abstracts, 2021, 187(1): 1453.
- [9] YANG W, WAN P, JIA M, et al. A novel electronic nose based on porous In_2O_3 microtubes sensor array for the discrimination of VOCs[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 64: 547-553.
- [10] PENG L, XIAO Y, WANG X, et al. Realization of visible light photocatalysis by wide band gap pure SnO_2 and study of In_2O_3 sensitization porous SnO_2 photolysis catalyst[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(29): 8460-8469.
- [11] YAN S, LI Z, LI H, et al. Ultra-sensitive room-temperature H_2S sensor using $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ nanorod composites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(24): 16331-16344.
- [12] GROMOV V F, IKIM M I, GERASIMOV G N, et al. Effect of the method for producing the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ composite on its sensor activity in hydrogen detection[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2022, 15(6): 1084-1086.
- [13] HAN D M, ZHAI L L, GU F B, et al. Highly sensitive NO_2 gas sensor of ppb-level detection based on In_2O_3 nanobricks at low temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 655-663.
- [14] ESPID E, TAGHIPOUR F. Development of highly sensitive $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$ composite gas sensor activated by UV-LED[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 828-839.
- [15] EOM K, YOO I H, KALANUR S S, et al. Photocatalytic degradation characteristics of heterojunction $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ nanopowders of methylene blue under UV light[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2021, 38(3): 617-623.
- [16] SUN L, WANG B, WANG Y. High-temperature gas sensor based on novel Pt single atoms@ SnO_2 nanorods@SiC nanosheets multi-heterojunctions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(19): 21808-21817.

- [17] SAMANTA C, GHATAK A, RAYCHAUDHURI A K, et al. ZnO/Si nanowires heterojunction array-based nitric oxide (NO) gas sensor with noise-limited detectivity approaching 10 ppb[J]. *Nano-technology*, 2019, 30(30): 305501.
- [18] ZHANG H, LI H R, CAI L N, et al. Performances of In-doped CuO-based heterojunction gas sensor[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(2): 910-919.
- [19] LIU Y L, LI G, MI R. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 191: 537-544.
- [20] SEN S K, BARMAN U C, MANIR M S, et al. X-ray peak profile analysis of pure and Dy-doped α - MoO_3 nanobelts using Debye-Scherrer, Williamson-Hall and Halder-Wagner methods[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 11(2): 025004.
- [21] DU H Y, WANG J, SUN Y H, et al. Investigation of gas sensing properties of $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ composite hetero-nanofibers treated by oxygen plasma[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 753-763.
- [22] SHEN S, ZHANG X, CHENG X, et al. Oxygen-vacancy-enriched porous α - MoO_3 nanosheets for trimethylamine sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(12): 8016-8026.
- [23] WANG Z, GAO S, FEI T, et al. The construction of ZnO/ SnO_2 heterostructure on reduced graphene oxide for enhanced nitrogen dioxide sensitive performances at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(8): 2048-2057.
- [24] FAN Y, SHI Y, XIANG Q, et al. A low temperature formaldehyde gas sensor based on hierarchical SnO/SnO_2 nanoflowers assembled from ultrathin nanosheets: Synthesis, sensing performance and mechanism[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 294: 106-115.
- [25] LI R, YUAN Z, MENG F, et al. The investigation and DFT calculation on the gas sensing properties of nanostructured SnO_2 [J]. *Microelectronic Engineering*, 2021, 236(16): 111469.
- [26] KOŚCIELNIAK P, MAZUR J, HENEK J, et al. XPS and AFM studies of surface chemistry and morphology of In_2O_3 ultrathin films deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(3): 927-931.
- [27] FENEBERG M, LIDIG C, LANGE K, et al. Ordinary and extraordinary dielectric functions of rutile SnO_2 up to 20 eV[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(23): 231106.
- [28] ROCABADO D, ISHIMOTO T, KOYAMA M. The effect of $\text{SnO}_2(110)$ supports on the geometrical and electronic properties of platinum nanoparticles[J]. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(11): 1-15.
- [29] HUBMANN A H, DIETZ D, BRÖTZ J, et al. Interface behaviour and work function modification of self-assembled monolayers on Sn-doped In_2O_3 [J]. *Surfaces*, 2019, 2(2): 241-256.
- [30] DING P, XU D, DONG N, et al. A high-sensitivity H_2S gas sensor based on optimized ZnO-ZnS nano-heterojunction sensing material[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(8): 2050-2054.