

Preparation and Gas-Sensitive Properties of Silver Sensitized Indium Oxide Hollow Nanospheres*

ZHAO Zhen, LIAO Gangli, CUI Huina, DONG Wenbin, YAO Yao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan Ningxia 756000, China)

Abstract: Gas sensor has the advantages of selectivity, stability, high sensitivity and moisture resistance, and also has many applications in the detection of toxic and harmful gases. Ag-In₂O₃ hollow nanospheres (Ag-In₂O₃ HNSs) are successfully prepared by aging and subsequent processes using Ag@C core-shell nanospheres as templates. The crystal structure, morphology and chemical composition of the samples are characterized adopting by field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometer (XRD), UV-absorption spectroscopy (UV), Raman spectroscopy (Raman), energy spectral surface scanning (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The gas sensing performance of the Ag-In₂O₃ HNSs based gas sensor for triethylamine (TEA) steam is studied, the results show that compared with the hollow indium oxide nanospheres (In₂O₃ HNSs), the Ag-In₂O₃ HNSs based gas sensor has higher sensitivity. At the optimum temperature (220 °C), the response value of Ag-In₂O₃ HNSs based gas sensor to 200×10⁻⁶ TEA is up to 276, which is more than 20 times of the response value of In₂O₃ HNSs gas sensor. Finally, the factors that improve the sensor performance are summarized.

Key words: gas sensor; TEA detection; sonochemistry; Ag modification; In₂O₃

EEACC: 7230

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2024.03.004

Ag 敏化 In₂O₃ 空心纳米球的制备及其气敏性能*

赵震, 廖港丽, 崔慧娜, 董文斌, 姚焱*

(宁夏师范学院化学化工学院, 宁夏 固原 756000)

摘要: 气体传感器具有选择性、稳定性、高灵敏度和防潮性, 在检测有毒有害气体方面有着许多的应用。以 Ag@C 核壳纳米球为模板, 通过陈化及后续工艺成功制备了 Ag-In₂O₃ 空心纳米球 (Ag-In₂O₃ HNSs), 并采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、紫外-吸收光谱 (UV)、拉曼光谱 (Raman)、能谱面扫 (EDX)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品的晶体结构、形貌及化学组成进行表征。研究了 Ag-In₂O₃ HNSs 基气体传感器对三乙胺 (TEA) 蒸汽的气敏传感性能, 结果显示与氧化铟空心纳米球 (In₂O₃ HNSs) 相比, 基于 Ag-In₂O₃ HNSs 的传感器具有更高的灵敏度。在最佳温度 (220 °C) 下, Ag-In₂O₃ HNSs 基气体传感器对 200×10⁻⁶ 的三乙胺气体的响应值高达 276, 是 In₂O₃ HNSs 气体传感器对其响应值的 20 倍以上。最后总结了传感性能提高的因素。

关键词: 气体传感器; 三乙胺检测; 超声化学; 银修饰; 氧化铟

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2024)03-0396-08

近年来, 随着环境污染的加剧, 即时检测出环境中的有害气体越来越受到人们的关注。三乙胺是挥发性有机物 (VOCs) 的一种, 是典型的具有强烈刺激气味的有机胺类化合物, 已经被广泛应用在溶剂、催化剂、防腐剂、合成燃料等工业生产方面^[1-2]。由于其具有毒性, 长期接触三乙胺气体会对人体造成一系列的损伤, 如头疼、肺水肿、皮肤刺痛等^[3]。目前, 有报道用色谱法检测三乙胺, 但由于成本高、操

作复杂, 制约了其发展^[4]。因此, 研究迅速、廉价的三乙胺检测技术具有重要意义。

在各种气敏传感检测技术中, 金属氧化物半导体 (MOS), 例如 ZnO、WO₃、SnO₂、TiO₂、In₂O₃ 具有价格低廉、容易制备、体积小等优点而受到广泛关注^[5-6]。其中, 氧化铟 (In₂O₃) 是一种重要的 n 型半导体材料, 具有较宽的带隙, 是目前研究最广泛的金属氧化物半导体基气敏材料之一, 主要用于检测

项目来源: 国家自然科学基金项目 (22265025/12164037); 宁夏自然科学基金项目 (2021AAC05013/2022AAC03336); 宁夏重点研发项目 (2019BEB0401)

收稿日期: 2023-09-13

修改日期: 2023-12-01

$\text{NO}_x^{[7]}$ 、 $\text{TEA}^{[8]}$ 、 $\text{CO}^{[9]}$ 、 $\text{H}_2\text{S}^{[10]}$ 等。然而, 传统的 In_2O_3 基传感器存在一些缺陷, 如灵敏度低、选择性差、较高的工作温度等, 阻碍了其实际应用。为了克服上述问题, 科研工作者不断尝试, 发现通过贵金属 (Ag、Au、Pt 等) 改性, 可以使材料的气敏性能得到提高。其中贵金属 Ag 的价格远远低于 Au 和 Pt, 更适合作为提高气敏性能的贵金属材料。例如, Yao 等^[11] 通过牺牲模板法制备了 Ag- WO_3 核壳纳米球传感器, 发现该传感器与传统的 WO_3 空心纳米球相比, 显著提高了对乙醇蒸汽的性能; Liao 等^[12] 通过超声化学法制备了 Ag@ZnO 蛋黄壳纳米球传感器, 该传感器与传统的 ZnO 空心纳米球相比, 最佳工作温度从 420 °C 降低到 320 °C, 传感器的响应从 66 增至 250、最低检测限从 5.20×10^{-6} 优化到 0.88×10^{-6} 。

在本工作中, 通过牺牲模板法和超声化学法, 成功制备了 In_2O_3 和 Ag- In_2O_3 空心纳米球样品。实验结果表明, 相较于 In_2O_3 空心纳米球, Ag- In_2O_3 对 200×10^{-6} 三乙胺的响应值从 13.74 提升至 276; 并对 Ag- In_2O_3 HNSs 的稳定性进行探究, 发现 Ag- In_2O_3 传感器在最佳工作温度 220 °C 时, 对 200×10^{-6} 三乙胺的响应值均在 276 左右, 说明该传感器对三乙胺具有良好的稳定性。为今后实时在线检测三乙胺提供思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所用试剂四水合氯化铟 ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、硝酸银 (AgNO_3)、丙酮 (CH_3COCH_3)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、三乙胺 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$) 均为市售分析纯, 无进一步提纯, 实验室用水均为去离子水。

1.2 样品的制备

Ag@C 核壳纳米球的制备: 称取 4.0 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶于 20 mL 的去离子水中, 使其充分溶解后, 分别加入 0.012 g、0.023 g、0.046 g AgNO_3 持续搅拌 30 min, 将上述混合溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 180 °C 下反应 6 h (升温速率 2 °C/min)。反应完毕后待反应釜自然冷却至室温, 对反应产物用乙醇洗涤 4 次, 最后将产物置于烘箱中 60 °C 下干燥 3 h, 制备出不同 Ag 含量的 Ag@C 核壳纳米球。

碳纳米球的制备: 称取 4.0 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶于 20 mL 的去离子水中, 使其充分溶解后, 将其转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 180 °C 下反应 6 h (升温速率 2 °C/min)。

Ag- In_2O_3 空心纳米球的制备: 取 0.3 g 不同 Ag

含量的 Ag@C 核壳纳米球, 在超声作用下分散于 40 mL 丙酮中 (超声 30 min)。将 0.3 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2 mL 的去离子水中, 使其充分溶解后, 将上述溶液逐滴滴加到 Ag@C 核壳纳米球的丙酮溶液中, 连续超声 2 h, 得到的悬浮液在室温下陈化 24 h 后洗涤、离心, 收集样品。将收集的样品在 60 °C 下干燥 3 h, 将干燥后的样品在马弗炉 450 °C 下煅烧 90 min (升温速率 2 °C/min)。其中 Ag 的含量是依据葡萄糖水热法还原不同含量的 AgNO_3 制备的, 再根据 Ag 含量由小到大的顺序, 将其命名为 Ag- In_2O_3 HNSs-1、Ag- In_2O_3 HNSs-2、Ag- In_2O_3 HNSs-3。

In_2O_3 空心纳米球的制备: 以碳纳米球为牺牲模板, 在相同工艺下制备 In_2O_3 空心纳米球 (In_2O_3 -HNSs)。

1.3 结构与形貌表征

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU-8020) 观察样品的形貌; 采用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-F200) 和能谱面扫 (EDX) 测量元素组成; 通过 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance), 使用 Cu 靶 K_α 辐射 (波长为 0.15418 nm) 射线, 在不同扫描范围 (10°~80°) 内表征所制备材料的晶体结构; 以不定碳标准峰 (C 1s 结合能为 284.8 eV) 为校准参考, 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) 对样品进行元素分析; 通过拉曼光谱仪 (Raman, HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) 对样品进行分子结构分析; 使用紫外-可见-近红外分光 (UV-VIS-NIR) 光度计 (Perkin Elm 公司, Lambda 1050) 在波长 200 nm~800 nm 的扫描范围内测量样品的吸光度, 并根据吸收边的位置和吸收光谱来计算其禁带宽度。

1.4 测试方法

分别取一定量的 Ag- In_2O_3 HNSs 和 In_2O_3 HNSs 粉体样品加入少量的无水乙醇, 在玛瑙研钵中进行研磨, 研磨均匀后刷涂在旁热式气体传感器上, 旁热式气体传感器如图 1 所示。并使用艾立特 CGS-8 气敏测试系统对其气敏性能进行测试, 测试流程如下:

首先, 打开测试软件设置好各项参数。设置电流值 (电流值和加热丝温度的对应关系已在仪器出厂时确认并校准) 使制备好的传感器达到相应温度, 加热一段时间后, 使用微量注射器抽取一定量的三乙胺液体, 将三乙胺注入到蒸发器上的同时迅速盖上密封罩。并打开加热和风扇按钮, 使得三乙胺均匀地充满密封罩。计算机会自动记录数据, 当反应结束时, 打开密封罩排除废气。其中母气是由目标气体 (三乙胺蒸汽) 和空气组成。

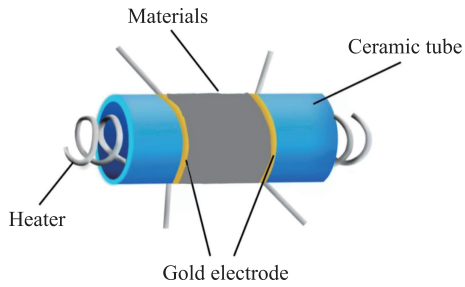


图 1 旁热式气体传感器

将传感器的响应定义为 R_a/R_g , 其中 R_a 为一定温度下传感器在空气中的电阻, R_g 为对应温度下传感器在三乙胺中达到平衡时的电阻。此外, 我们将响应和恢复过程中电阻值变化达到 90% 的时间分别定义为响应时间 (t_{res}) 和恢复时间 (t_{rec})。

2 结果与讨论

2.1 $Ag-In_2O_3$ 材料的结构与形貌

采用 SEM 和 TEM 对合成的 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的形貌和结构进行了研究。图 2 中的 (a) ~ (c) 为 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的 SEM 图像, 从图中可以看出 $Ag-In_2O_3$ HNSs 是尺寸较均匀的球形结构。图 2 (d) 和图 2 (e) 为 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的 TEM 图像, 从图 2 (d) 中可以看出其晶格间距为 0.29 nm, 与 In_2O_3 在 (222) 的晶面间距一致; 在从图 2 (e) 中可以看出 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的表面是由较多的小颗粒堆积而成的, 其表面具有一定的孔隙, 有利于气敏测试中气体的吸附和解吸。

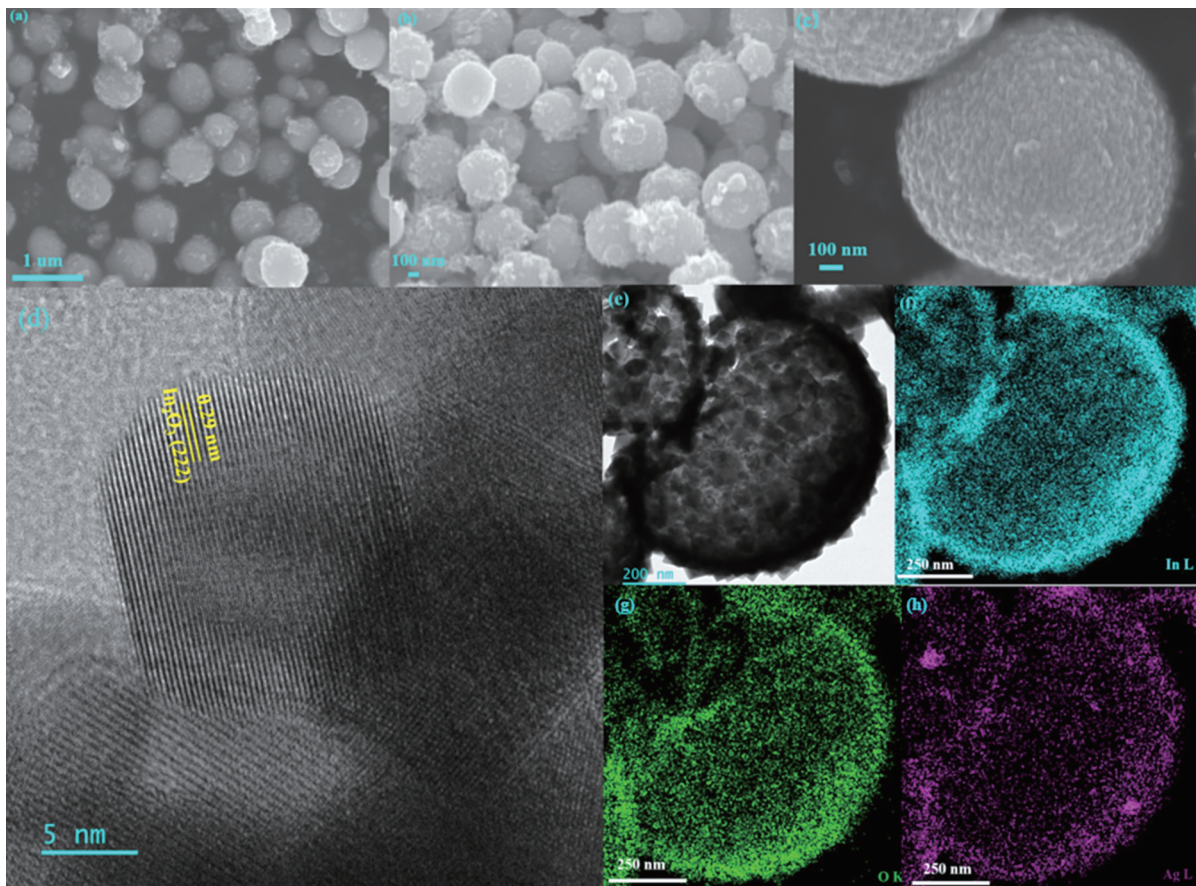


图 2 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的低倍和高倍 (插图) SEM 图像 (a、b、c), $Ag-In_2O_3$ HNSs 的 TEM 图像 (d、e) 以及 EDX 元素映射 (f、g、h) 结果

EDX 元素面扫结果证实了 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的化学组成及纳米结构。由图 2 中的 (f) ~ (h) 可以看出, $Ag-In_2O_3$ HNSs 是由 In、O、Ag 三种元素组成。且 Ag 元素均匀分布在整体 In_2O_3 空心纳米球中, 形成独特的空心杂化纳米结构。

为了研究 $Ag-In_2O_3$ HNSs 的晶体结构, 采用 XRD ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, 其中 2θ 为衍射角) 测试分析, 如图 3 所示。样品在 $2\theta = 21.498^\circ$ 、 30.58° 、 35.466° 、

51.037° 和 60.676° 处都出现了衍射峰, 其中 $2\theta = 21.498^\circ$ 处出现了一个宽峰, 可能是由于样品中存在少量的无定型相 In_2O_3 造成的。这些衍射峰结果与立方晶型 In_2O_3 (JCPDS NO.06-0416) 吻合, 分别对应于立方晶型 In_2O_3 的 (211)、(222)、(400)、(440) 和 (622) 的峰位^[13-14]; 样品又在 $2\theta = 38.116^\circ$ 和 44.277° 处出现了尖锐的衍射峰, 衍射峰的结果与面心立方 Ag (JCPDS NO.04-0783) 吻合, 分别对应 Ag

NPs 的 (111) 和 (200) 的峰位^[15]。

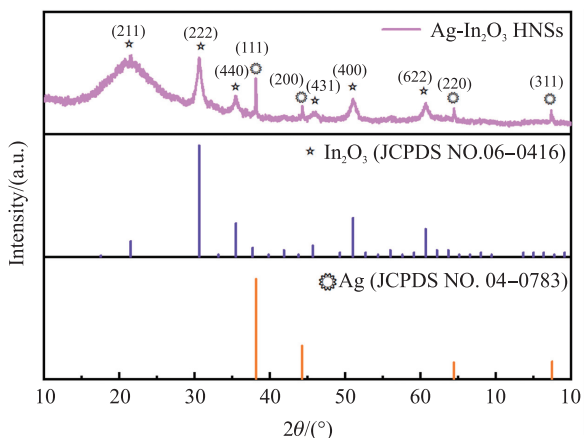
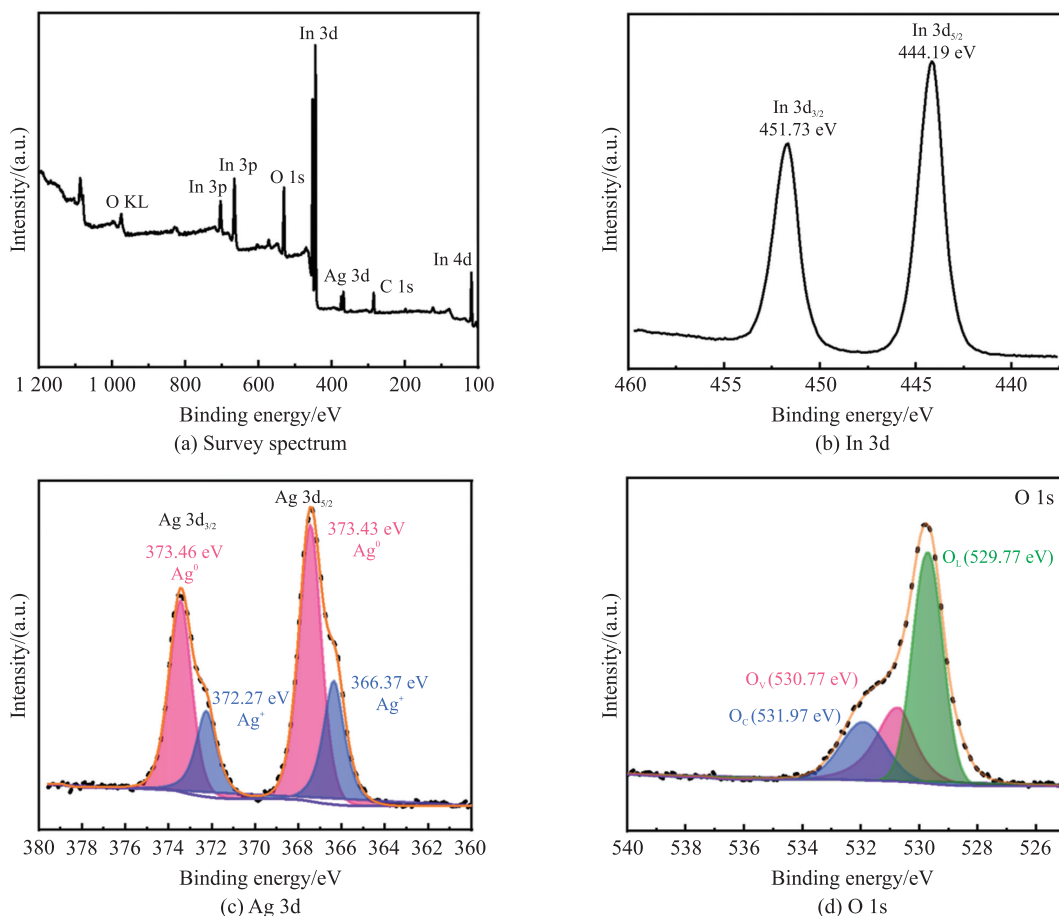


图 3 Ag-In₂O₃ HNSs 的 XRD 图谱

Ag-In₂O₃ HNSs 的化学组成和价态采用 XPS 测试表征, 以不定碳标准峰(C 1s 结合能为 284.8 eV) 为校准参考。如图 4 (a) 所示, 检测到 Ag-In₂O₃ HNSs 中主要含有 In、O、Ag 三种元素, 这一点与 EDX

相互印证。图 4 (b) 为 In 3d 位于 451.73 eV 和 444.19 eV 处的两个高分辨峰, 分别对应着 In³⁺ 3d_{3/2} 和 In³⁺ 3d_{5/2} 轨道信号, 两个峰之间能量差为 7.54 eV, 说明 In 是以 In³⁺ 的形式存在^[16]; 图 4 (c) 为 Ag 3d 的高分辨峰, Ag 3d 位于 373.47 eV 和 367.37 eV 处的两个高分辨峰, 分别对应着 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2} 轨道信号。通过洛伦兹-高斯函数进行拟合, 可以得到 2 个子峰, 其中结合能为 373.46 eV 和 367.43 eV 处, 能量差为 6.03 eV 代表的是金属银 (Ag⁰)^[17]。在结合能 372.27 eV 和 366.37 eV 处, 能量差为 5.9 eV 代表的是银的氧化物 (AgOx)^[16-17], 这是因为在马弗炉中煅烧后, 少量的 Ag 被氧化成 Ag⁺。图 4 (d) 为 O 1s 的高分辨峰, 通过洛伦兹-高斯函数进行拟合, 可以得到 3 个子峰, 其中 O_C (531.97 eV)、O_V (530.77 eV) 和 O_L (529.77 eV), 分别代表着吸附氧 (O₂)、氧空位 (-OH) 和晶格氧 (In₂O₃)^[18-20]。



Survey spectrum (a); In 3d (b); Ag 3d (c); O 1s (d)

图 4 Ag-In₂O₃ HNSs 的 XPS 图谱

通过紫外-可见吸收光谱图 5 (a)、图 5 (b) 和拉曼光谱图 5 (c), 对其光学性能和结构进行了表征。In₂O₃ HNSs 在约 497 nm 处表现出光吸收, 而 Ag-

In₂O₃ HNSs 的吸收边缘延伸到 515 nm 左右的可见光区域, 这可能是由 Ag NPs 的局域表面等离子共振 (LSPR) 引起的^[21]。并在 322 nm 处出现了 Ag NPs

的 LSPR 峰^[21]。根据库伯克-曼克方程($\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$),其中 h, ν, α, E_g 和 A 是普朗克常数、光频率、光吸收系数、能量带隙和一个常数 n 。其中 n 是由半导体的光跃迁类型决定的(间接跃迁 $n=4$ 、直接跃迁 $n=1$)。并计算出 In_2O_3 HNSs 的带隙约为 2.79 eV ^[22]、 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 的带隙约为 2.73 eV 。

图 5(c) 显示在 633 nm 的激发下表面增强拉曼散射(SERS)光谱。其中 212 cm^{-1} 是由 In-O 键对称伸缩引起的^[23], 497 cm^{-1} 为八面体(InO_6)的伸缩振动峰^[24]。 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 对应于 212 cm^{-1} 和 497 cm^{-1} 处的特征峰发生了明显的偏移,证明了其存在一定的化学结合力^[21],其峰强的增加可能是由 Ag NPs 的 LSPR 效应引起的。

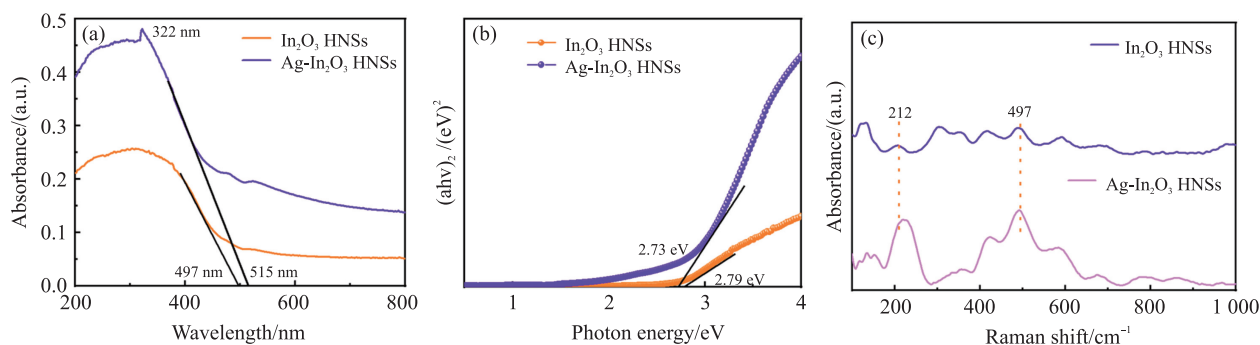


图 5 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 和 In_2O_3 HNSs 的 UV 图谱(a,b)和 Raman 图谱(c)

图 6(b) 表示了 在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 200×10^{-6} 的条件下,分别测试了 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 和 In_2O_3 HNSs 对不同液体($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CHCl_3 、 CH_3OH 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 HCHO) 的响应值,且上述液体也是先采用微量注射器注入到蒸发皿中,在通过加热和风扇使其均匀地分布到测试系统中。传统的 In_2O_3 HNSs 基气体传感器对 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 HCHO 、 CH_3OH 等气体的响应无明显变化,而 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 基气体传感器对三乙胺气体的选择性优于其他气体^[26]。研究认为,其机理与热力学量有关,化学键能量越低越容易断裂,其中 C-N 键断裂所需要的能量($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, 305 kJ/mol) 小于 O-H ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3OH , 464 kJ/mol)、 C=O (HCHO , 728 kJ/mol)、 N-H ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 391 kJ/mol)、 C-H (CHCl_3 , 413 kJ/mol)。综上所述,三乙胺中 C-N 键断裂所需的能量最低,说明其反应活性最高^[27]。

图 6(c)、图 6(d) 所示为在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 气体传感器和 In_2O_3 HNSs 气体传感器对 200×10^{-6} 的三乙胺动态响应。 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 气体传感器的响应和恢复时间分别为 25 s 和 37 s ,比 In_2O_3 HNSs 气体传感器的响应和恢复时间 34 s 和 49 s 更

2.2 气敏特性和机理

为了研究温度对 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ 材料的影响,以三乙胺蒸汽为目标气体,分别测试了 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 和 In_2O_3 HNSs 在温度区间($180 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$) 下对 200×10^{-6} 的三乙胺气体的响应曲线,结果如图 6(a) 所示,可以看出工作温度对两种气体传感器的灵敏度都具有明显的影响。当温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,两种气体传感器对三乙胺的响应值都很小,随着温度的升高,两种气体传感器对三乙胺的响应值均逐渐增加,在最佳工作温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 气体传感器的响应值达到了 276 ,是 In_2O_3 HNSs 气体传感器响应值 13.74 的 20 倍以上,这可以归因于 Ag NPs 界面电荷的传输^[25]。

短。这种快速的响应恢复特性使 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 更适用于实时在线检测三乙胺^[28]。当三乙胺注入时,传感器对三乙胺蒸汽进行吸附, Ra/Rg 迅速升高;当传感器暴露在空气中进行解吸时, Ra/Rg 逐渐降低,这是 n 型半导体对还原性气体的特性^[27]。

$\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 和 In_2O_3 HNSs 气体传感器对 $10 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$ 下的三乙胺气体的响应曲线,如图 6(e) 所示。对比可知,在相同条件下, $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 气体传感器对三乙胺蒸汽的响应值远高于 In_2O_3 HNSs 气体传感器。且 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 气体传感器的响应与气态三乙胺浓度呈正相关,即使在气体浓度为 10×10^{-6} 时,其响应值也高于 In_2O_3 HNSs^[29]。

为了研究光照对 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 的影响,使用不同光源对 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 200×10^{-6} 三乙胺的动态响应进行评估,如图 6(f) 所示。从图中可以看出在波长为 $515 \text{ nm} \sim 530 \text{ nm}$ 光的照射下,对三乙胺的响应值升高至 802 ,是无光照时响应值的 3 倍、在可见光照射下对三乙胺响应值有所升高、波长为 $620 \text{ nm} \sim 630 \text{ nm}$ 光的照射下则略微降低、波长为 $455 \text{ nm} \sim 465 \text{ nm}$ 光的照射下却明显降低。这与 Ag NPs 的 LSPR 效应有关,当 Ag NPs 的尺寸增加时,由于大颗粒的电磁场屏蔽作用,纳米粒子的自由电子集体

震荡频率降低,从而导致 LSPR 效应发生红移^[22]。

重复性是衡量气体传感器性能重要的指标之一。如图 6(g) 所示,在 4 天循环测试中(每天测 4 次), $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 传感器于 220 °C 下对 200×10^{-6} 三乙胺的响应值均保持在 276 左右。结果表明,该传感器对三乙胺传感具有良好的重复性。图 6(h) 探究了 Ag 的含量对传感器性能的影响。从图中可

以看出随着 Ag 含量的增加,其响应值先增加再减小。这是因为随着 Ag 含量的增加,Ag 纳米颗粒之间会发生聚合,从而导致 Ag 的溢出效应减弱^[17]。图 6(i) 表明了 220 °C、 200×10^{-6} 的条件下, $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 与 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ 相比具有更好的响应,这与 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 的特殊结构有关,空心纳米结构有利于气体的扩散和吸附^[15]。

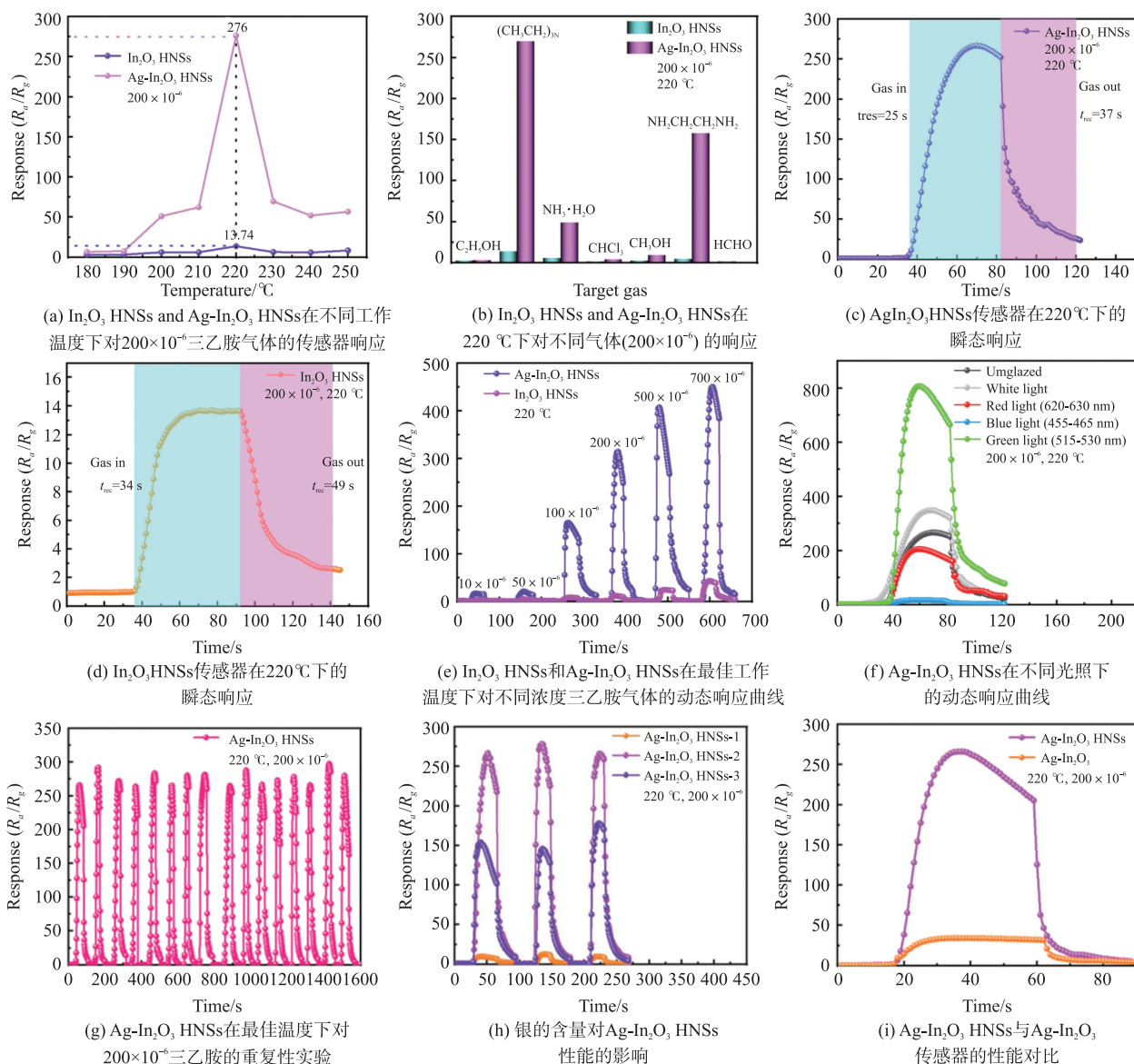


图 6 传感器对比

$\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 传感性能的提高可以归因于以下几个方面: ① 多孔的空心纳米结构是提高 $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ 传感性能的重要因素,其特殊的结构为气体扩散提供了通道,大的比表面积有利于三乙胺蒸汽的吸附和脱附。② Ag NPs 的加入是提高传感性能的决定性因素,从图 6(f) 中可以看出在不同波长光的照射下, $\text{Ag-In}_2\text{O}_3$ HNSs 表现出不同的传感性能,这是因为 Ag 纳米颗粒具有良好的 LSPR 效应^[22];

从图 6(a) 中可以看出随着温度的升高,其气敏性能先升高在降低,这与 Ag 纳米颗粒的界面电荷传输^[25]有关。③ 在马弗炉里煅烧后少量的 Ag 会被氧化成 Ag_2O , p 型半导体 Ag_2O 与 n 型半导体 In_2O_3 会形成 p-n 异质结^[16-17], p-n 异质结的形成扩大了界面效应^[30],当传感材料暴露在空气中时,由吸附氧形成的电子消耗层和空穴积累层,促进了电子的转移。因此,传感材料形成更厚的耗尽层,导致传感器

的电阻升高,从而提高了材料的气敏性能^[31]。

3 结论

综上所述,本研究利用超声化学法成功制备 Ag-In₂O₃ 空心纳米球,并对其气敏性能进行测试。结果表明,Ag-In₂O₃ 空心纳米结构对三乙胺蒸汽具有优异的气体传感性能,其中包括更高的响应值、更好的选择性和稳定性、更快的响应/恢复速度,这些结果均说明了 Ag 的引入在诸多方面改善了 In₂O₃ 的气敏性能。本工作为检测三乙胺提供了有价值的参考。

参考文献:

- [1] Ju D, Xu H, Qiu Z, et al. Highly Sensitive and Selective Triethylamine-Sensing Properties of Nanosheets Directly Grown on Ceramic Tube by Forming NiO/ZnO PN Heterojunction [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 200: 288–296.
- [2] Liu S R, Guan M Y, Li X Z, et al. Light Irradiation Enhanced Triethylamine Gas Sensing Materials Based on ZnO/ZnFe₂O₄ Composites [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236: 350–357.
- [3] Zou Y, Chen S, Sun J, et al. Highly Efficient Gas Sensor Using a Hollow SnO₂ Microfiber for Triethylamine Detection [J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(7): 897–902.
- [4] Xu L, Song H, Hu J, et al. A Cataluminescence Gas Sensor for Triethylamine Based on Nanosized LaF₃-CeO₂ [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 261–266.
- [5] Yuan H, Aljneibi S, Yuan J, et al. ZnO Nanosheets Abundant in Oxygen Vacancies Derived from Metal-Organic Frameworks for ppb-Level Gas Sensing [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(11): 1807161.
- [6] Shi S, Zhang F, Lin H, et al. Enhanced Triethylamine-Sensing Properties of P-N Heterojunction Co₃O₄/In₂O₃ Hollow Microtubes Derived from Metal-Organic Frameworks [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 739–749.
- [7] Choi M S, Kim M Y, Mirzaei A, et al. Selective, Sensitive, and Stable NO₂ Gas Sensor Based on Porous ZnO Nanosheets [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150910.
- [8] Xu X, Wang S, Liu W, et al. An Excellent Triethylamine (TEA) Sensor Based on Unique Hierarchical MoS₂/ZnO Composites Composed of Porous Microspheres and Nanosheets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129616.
- [9] Pham V T, Luu H M, Nguyen V D, et al. Porous In₂O₃ Nanorods Fabricated by Hydrothermal Method for an Effective CO Gas Sensor [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 137: 111179.
- [10] Nagmani, Pravarthana D, Tyagi A, et al. Highly Sensitive and Selective H₂S Gas Sensor Based on TiO₂ Thin Films [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 549: 149281.
- [11] Yao Y, Yin M, Yan J, et al. Controllable Synthesis of Ag-WO₃ Core-Shell Nanospheres for Light-Enhanced Gas Sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 583–589.
- [12] Yao Y, Liao G, Dong W, et al. Ag@ZnO Yolk-Shell Nanospheres for High-Performance Ethanol Sensor [J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 791: 139391.
- [13] Sun Y, Dong Z, Zhang D, et al. The Fabrication and Triethylamine Sensing Performance of In-MIL-68 Derived In₂O₃ with Porous Lacunaris Structure [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128791.
- [14] Xiao B, Song S, Wang P, et al. Promoting Effects of Ag on In₂O₃ Nanospheres of Sub-ppb NO₂ Detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 489–497.
- [15] Yao Y, Ji F, Yin M, et al. Ag Nanoparticle-Sensitized WO₃ Hollow Nanosphere for Localized Surface Plasmon Enhanced Gas Sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18165–18172.
- [16] Liu X, Sun X, Duan X, et al. Core-Shell Ag@In₂O₃ Hollow Hetero-Nanostructures for Selective Ethanol Detection in Air [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127450.
- [17] Wang Y, Sun X, Cao J. Enhanced Methane Sensing Performance of Ag Modified In₂O₃ Microspheres [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162557.
- [18] Gao J, Wu B, Cao C, et al. Unraveling the Dynamic Evolution of Pd Species on Pd-Loaded ZnO Nanorods for Different Hydrogen Sensing Behaviors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(18): 6370–6379.
- [19] Li Z, Liu X, Zhou M, et al. Plasma-Induced Oxygen Vacancies Enabled Ultrathin ZnO Films for Highly Sensitive Detection of Triethylamine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125757.
- [20] Sun J, Song P, Zhang S, et al. Ag Nanoparticles-Functionalized Dumbbell-Shaped In₂O₃ Derived from MIL-68(In) with Excellent Sensitivity to Formaldehyde [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161509.
- [21] Ghodselaheh T, Neishaboorynejad T, Arsalani S. Fabrication LSPR Sensor Chip of Ag NPs and Their Biosensor Application Based on Interparticle Coupling [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 343: 194–201.
- [22] Wang J, Xie Z, Si Y, et al. Ag-Modified In₂O₃ Nanoparticles for Highly Sensitive and Selective Ethanol Alarming [J]. *Sensors (Basel)*, 2017, 17(10): 2220.

- [23] Roy A, Ullah H, Alzahrani M, et al. Synergistic Effect of Paraffin-Incorporated $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ Multifold Smart Glazing Composite for the Self-Cleaning and Energy-Saving Built Environment[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(20): 6609–6621.
- [24] Gu F, Di M, Han D, et al. Atomically Dispersed Au on In_2O_3 Nanosheets for Highly Sensitive and Selective Detection of Formaldehyde[J]. ACS Sensors, 2020, 5(8): 2611–2619.
- [25] Zhang B, Bao N, Wang T, et al. High-Performance Room Temperature NO_2 Gas Sensor Based on Visible Light Irradiated In_2O_3 Nanowires[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159076.
- [26] Kou X, Meng F, Chen K, et al. High-Performance Acetone Gas Sensor Based on Ru-Doped SnO_2 Nanofibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 320: 128292.
- [27] Liu X, Zhao K, Sun X, et al. Rational Design of Sensitivity Enhanced and Stability Improved TEA Gas Sensor Assembled with Pd Nanoparticles-Functionalized In_2O_3 Composites[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 285: 1–10.
- [28] Wang D, Zhang D, Mi Q. A High-Performance Room Temperature Benzene Gas Sensor Based on CoTiO_3 Covered TiO_2 Nanospheres Decorated with Pd Nanoparticles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 350: 130830.
- [29] Nakate U T, Ahmad R, Patil P, et al. Ultra Thin NiO Nanosheets for High Performance Hydrogen Gas Sensor Device[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144971.
- [30] Wang Y, Liang Y, Zeng D, et al. Electrochemical Deposition of p-type $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Nanosheets onto CdS Nanorod Array Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting[J]. Electrochimica Acta, 2020, 337: 135763.
- [31] Li M, Zhang S, Li L, et al. Construction of Highly Active and Selective Polydopamine Modified Hollow $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ p-n Heterojunction Catalyst for Photocatalytic CO_2 Reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(30): 11465–11476.



赵 震(1997—),男,宁夏师范学院化学化工学院有机化学专业的在读硕士生,主要从事三乙胺气体传感器的材料研究,z2293931104@163.com;



廖港丽(1997—),女,宁夏师范学院化学化工学院有机化学专业硕士生,主要从事乙醇气体传感器的材料研究;



崔慧娜(1996—),女,宁夏师范学院化学化工学院有机化学专业的在读硕士生,主要从事电化学析氢的研究;



董文斌(1994—),男,宁夏师范学院化学化工学院分析化学专业的在读硕士生,主要从事光催化材料的研究;



姚 焱(1983—),女,宁夏师范学院化学化工学院副教授,硕导。2018年博士毕业于陕西师范大学,主要研究方向纳米材料的制备构建、金属纳米颗粒的表面等离子体性质研究,及催化、传感等应用方面的器件制备优化工作,yaoyao_zz308@163.com。