

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2107505

基于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球的高灵敏度 异丙醇气体传感器*

罗翠线¹, 闫 雯¹, 孙永娇², 胡 杰², 李朋伟²

(1. 山西财经大学信息学院 太原 030006; 2. 太原理工大学信息与计算机学院 太原 030024)

摘要: 为了检测危害人类健康的异丙醇气体, 本文制备了基于 In_2O_3 和 Fe_2O_3 负载 In_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$) 空心球的高灵敏度异丙醇气体传感器, 通过表征手段对制备的 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ 样品的晶相、形貌和化学成分进行分析。实验测试结果表明, 在 200°C 的最佳工作温度下, 与纯的 In_2O_3 相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球气体传感器对异丙醇有更好的气敏特性。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球传感器对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的响应值可达 28.2 (为纯相 In_2O_3 的 1.75 倍), 响应时间为 1 s, 恢复时间为 2 s, 且重复性和稳定性良好。 Fe_2O_3 与 In_2O_3 两种氧化物之间形成了 n-n 异质结, 提高了传感器的初始电阻, 从而优化了 In_2O_3 的气敏特性。本文所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球传感器在检测异丙醇气体方面具有广泛的应用前景。

关键词: 水热法; $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$; 气体传感器; 异丙醇检测

中图分类号: TH879 TH89 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.1030

High sensitive isopropanol gas sensor based on $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ hollow spheres

Luo Cuixian¹, Yan Wen¹, Sun Yongjiao², Hu Jie², Li Pengwei²

(1. College of Information, Shanxi University of Finance and Economics, Taiyuan 030006, China;

2. College of Information & Computer, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to detect isopropanol gas harmful to human health, a high sensitive isopropanol gas sensor based on In_2O_3 and Fe_2O_3 loaded In_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$) hollow sphere was successfully prepared. The crystal phase, morphology and chemical composition of the prepared In_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ sample were analyzed with characterization methods. The experiment test results show that the hollow sphere gas sensor of $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ has better gas-sensing characteristics to isopropanol than pure In_2O_3 under the optimal operating temperature of 200°C . The response value of the hollow sphere gas sensor of $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ can reach 28.2 (which is 1.75 times that of pure phase In_2O_3), and the response time and recovery time are 1 s and 2 s, respectively, the gas sensor also has good repeatability and stability. An n-n heterojunction is formed between the two oxides of Fe_2O_3 and In_2O_3 , which increases the initial resistance of the sensor, thereby optimizes the gas-sensing characteristics of In_2O_3 . The prepared hollow sphere gas sensor of $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$ has a wide application prospect in detecting isopropanol gas.

Keywords: hydrothermal method; $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{In}_2\text{O}_3$; gas sensor; isopropanol detection

0 引 言

异丙醇作为工业有机原料和溶剂因其价格低廉得到了广泛的应用。它是无色透明的液体,具有挥发性,气味不大,且易燃,其蒸气容易与空气形成爆炸性混合物,属于中等爆炸危险物品之一^[1-2]。另一方面,健康人呼出的

异丙醇气体浓度为 $100 \sim 120 \times 10^{-7}\%$, 而心血管病人呼出的异丙醇气体浓度大于 $1 \times 10^{-4}\%$, 通过测量人体呼出气体中异丙醇的浓度可用于人体心血管疾病的无损检测^[3]。因此研发可靠性强,灵敏度高和具备 ppb 检测水平的异丙醇气体传感器不仅对工业用途异丙醇的生产运输至关重要,而且对人类的健康也意义重大^[4]。

半导体金属氧化物气体传感器具有性能优异、成本

收稿日期: 2021-02-18 Received Date: 2021-02-18

* 基金项目: 山西省高等学校科技创新项目 (2019L0473)、国家自然科学基金项目 (61904122)、山西省应用基础研究项目 (201801D221188) 资助

低廉、体积小、操作简单的特点,因此是检测和监测各种有毒、易燃和易爆气体的有效工具^[5-6]。在所有金属氧化物中, In_2O_3 是一种非常重要的 n 型半导体,它具有 3.5~3.7 eV 的宽频带隙,良好的热稳定性和高导电性,在气敏方面的应用广泛^[7]。但基于纯相 In_2O_3 的气体传感器存在着低灵敏度、高工作温度和较差选择性等缺陷,限制了其在气体检测领域的应用^[8]。因此,研究者采用不同的方法来提高 In_2O_3 气体传感器的性能。近年来,研究发现三维结构有利于被测气体的吸附和解吸,可以显著改善气体传感器的性能^[9]。因此,研究者提出各种 3D 结构(花状、空心等)的 In_2O_3 纳米材料^[10-13]。其中,空心球结构因其具有大比表面积和高界面转移效率而受到了气敏研究者的青睐^[14-15]。同时,将金属元素或者金属氧化物作为添加剂应用于研发各种金属氧化物复合微纳结构,可明显改善 In_2O_3 基气体传感器的性能^[16-18]。目前已经有许多课题组通过添加各种金属元素及金属氧化物来改善 n 型 In_2O_3 传感材料的气体响应,但是对于添加 Fe_2O_3 来提高 In_2O_3 气体传感器的研究非常少。

本文提出了一种采用水热法制备 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球的方法,并利用所得材料制作气体传感器用于异丙醇气体的检测。基于所提出的气敏机理分析了掺入 Fe_2O_3 后 In_2O_3 传感器气敏性能增强的机理。通过实验对比测试两种传感器对异丙醇的响应、选择性、响应/恢复时间,优化 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器的最佳工作温度。同时,测试 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球传感器的实用性。

1 传感器机理分析

氧化物半导体的气体传感机制是基于耗尽层厚度的电阻变化,该电阻变化随其表面上吸附氧含量而变化。图 1 为纯相 In_2O_3 和掺 Fe_2O_3 的 In_2O_3 的 3D 微结构对异丙醇气体的传感机理。如图 1(a) 所示当纯相 In_2O_3 微结构处于空气中时, In_2O_3 表面上吸附大量的氧气分子,通过捕获来自 In_2O_3 导带的电子变为氧负离子 O^{2-} ^[19]。因此,在 In_2O_3 的表面形成耗尽层,导致其在空气中的电阻较大^[20]。如图 1(c) 所示将纯相 In_2O_3 微结构放置在异丙醇中时,吸附的氧与异丙醇分子发生反应并将电子释放回导带中,使得传感器的电阻下降^[21-22]。 In_2O_3 表面的主要反应如式(1)所示。



对于负载 Fe_2O_3 的 In_2O_3 微结构,其传感性能增强主要是因为 In_2O_3 微结构表面引入了 Fe_2O_3 ,既有两种氧化物之间的协同作用,又可以在接触面形成异质结。 Fe_2O_3 和 In_2O_3 两种 n 型材料之间会产生协同作用;两种氧化物接触面形成 n-n 异质结,由于功函数不同导致电子从

In_2O_3 流向 Fe_2O_3 直至二者费米能级相同,从而增加传感器空气中的电阻值如图 1(b) 所示,此时暴露于异丙醇气体中时,将产生更大的电阻变化如图 1(d) 所示,从而提高气体传感器的响应^[23]。

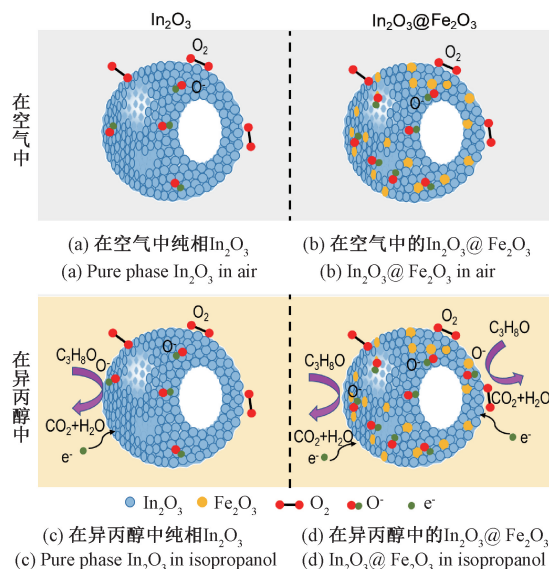


图 1 气体传感器传感机理

Fig. 1 Gas sensor sensing mechanism

2 实验

2.1 实验样品的合成和分析

本实验通过水热法合成纯相 In_2O_3 和负载 Fe_2O_3 的 In_2O_3 空心球结构。首先,分别将 1.0 mmol $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 6.8 mmol DL-天冬酰胺加到 80 mL 的去离子水中进行充分的搅拌;随即将搅拌好的溶液倒入反应釜中进行 24 h 200℃ 条件下的水热合成。反应釜自然冷却后,用去离子水和无水乙醇清洗数次,80℃ 条件下烘干,再在 600℃ 空气中退火 2 h,最终得到淡黄色 In_2O_3 。将得到的 0.5 g In_2O_3 、 5×10^{-4} M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 g NaCl 和 5 mL 去离子水超声混合;将 2.5×10^{-3} M CTAB 和 100 mL 苯加入上述溶液并置于三颈烧瓶中;整个反应体系在 70℃ 环境下持续 6 h,并在 90℃ 共沸蒸馏慢慢去除水分;最后将得到的产物离心干燥,并在 500℃ 空气中处理 5 h,升温速率为 10℃/min,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 。

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX 2500 V/PC, Rigaku) 在室温下通过 50 kV 和 200 mA 的 Cu-K α 射线 ($\lambda = 1.54718 \text{ \AA}$) 辐射样品。使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7100F) 在 15 kV 的加速电压下对纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心纳米球进行表征。在 200 kV 的加速电压下通过透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM 2100) 进一步对纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心纳

米球的晶格结构进行表征。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi) 对材料的组成进行分析。

2.2 传感器的制作和测试

气体传感器的制作步骤如下:首先,将纯 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 粉末分别加入去离子水混合并研磨形成糊剂;然后将糊状样品涂在陶瓷管表面形成传感膜如图 2 所示,置于室温下干燥;之后将镍铬合金线圈插入陶瓷管中控制传感器的工作温度;最后将传感元件焊接在插座上。在 CGS-8 智能分析系统 (Elite, 北京) 的气室内,在实验室条件 ($40 \pm 3\% \text{ RH}$, $25 \pm 2^\circ\text{C}$) 下测试所制备传感器的气敏特性。将响应定义为 $R_a/R_g(s)$, 其中 R_a 为空气中的电阻值, R_g 为待测气体中的电阻值。

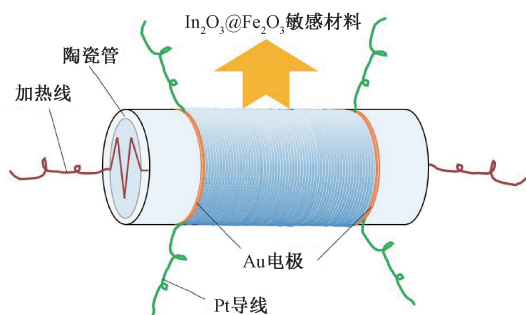


图2 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 传感器

Fig. 2 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ sensor

3 结构和形态表征

采用 XRD 对 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球的晶体结构进行分析测定。图 3 为纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 复合物的 XRD 曲线。可以看到 In_2O_3 结构的体心立方相的主要衍射峰对应标准图谱的 (222)、(400)、(440) 和 (622) 晶面 (JCPD No. 65-3170); $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球的 XRD 图中除 In_2O_3 对应的典型峰位外, 还出现了新的衍射峰, 分别对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104)、(214) 和 (300) 晶面 (JCPD No. 33-0664)。以上结果证明 In_2O_3 空心纳米球的晶体结构为纯相 In_2O_3 , 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心纳米球为 Fe_2O_3 和 In_2O_3 的复合结构。

利用 SEM 对 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 复合物的表面形态进行表征。图 4 (a) 和 (b) 分别为纯的 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 复合物的 3D 微结构。明显可以看出, In_2O_3 颗粒分布均匀, 为表面粗糙的中空球状结构, 空心球直径范围为 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 。负载 Fe_2O_3 后, Fe_2O_3 小颗粒包裹在 In_2O_3 中空球状体外壳上如图 4 (b) 所示, 球体的直径范围为 $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 。相比于纯的 In_2O_3 , 直径略有增大。

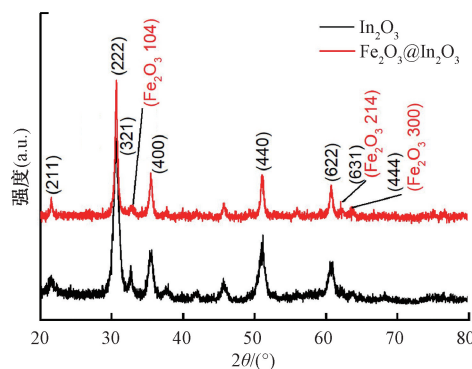
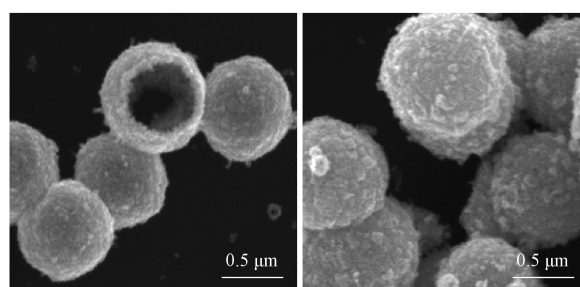


图3 纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of pure phase In_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$



(a) In_2O_3 空心球 SEM 图

(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ SEM 图

(a) SEM image of In_2O_3 hollow sphere

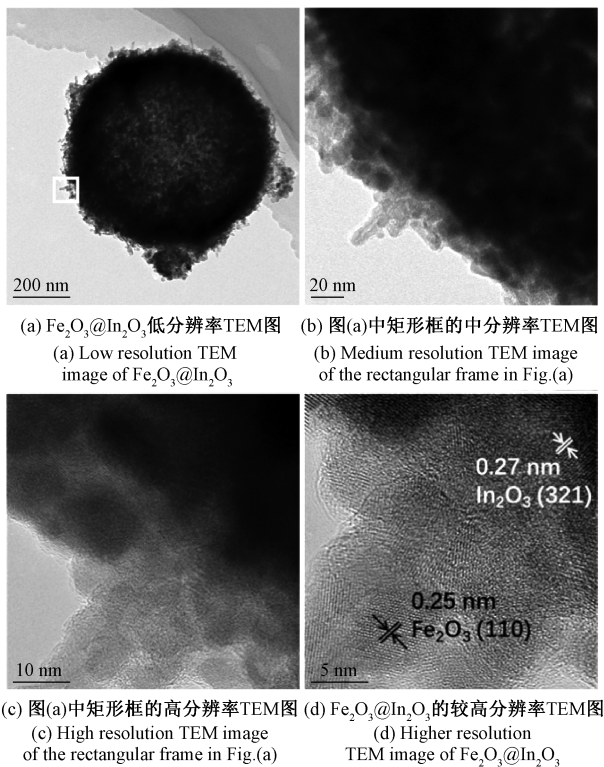
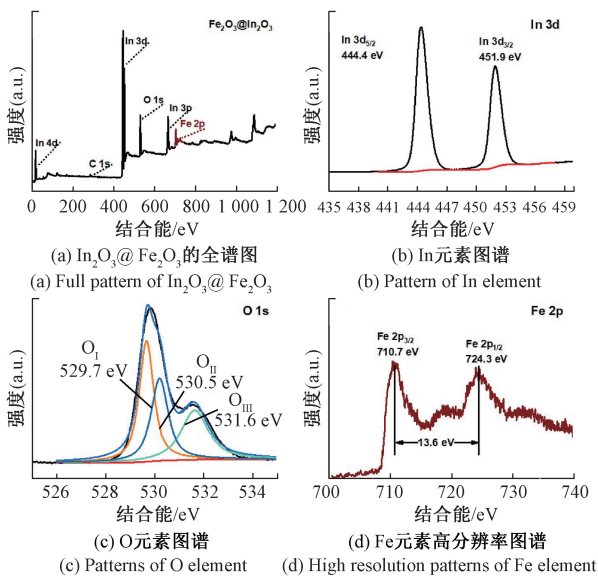
(b) SEM image of $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$

图4 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of In_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$

利用 TEM 进一步表征纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 复合物的晶体结构特征。图 5 所示为具有不同放大倍数的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 复合物中空球的 TEM 图像。从图 5 (a) 低倍率图像可以明显观察到, 球壳和球体中间具有明显的明暗差异, 再次验证了球体是空心结构。图 5 (b) 和 (c) 为图 5 (a) 中白色方框内 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 不同倍数的放大图, 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球由纳米颗粒组成, Fe_2O_3 纳米颗粒分布在中空球体的外壳上。进一步对 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 中空球体结构进行研究, 图 5 (d) 为更高倍率的晶格结构图像, 晶格间距为 0.27 nm 与中空球状 In_2O_3 的 (321) 晶面的间距匹配, 晶格间距为 0.25 nm 与小颗粒 Fe_2O_3 的 (110) 面相匹配。因此, XRD、SEM、TEM 证明了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 中空球状 3D 结构成功合成。

为验证 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 的表面元素组成和化学状态, 利用 XPS 对样品进行分析, 如图 6 所示。从图 6 (a) 的全能谱图中可以看出存在 In、C、O 和 Fe 元素, 在光谱中未观察到杂质, 这表明负载了 Fe_2O_3 的 In_2O_3 样品纯度很高。此外, Fe 元素的峰值很低, 这可能是因为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 中 Fe 元素的浓度较低导致的。图 6 (b) 为 In 3d 的 XPS 曲线, 图中出现两个非常强的峰值 (结合能 444.4 eV 对应

图5 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 空心球 TEM 图Fig. 5 TEM images of $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ hollow sphere图6 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XPS 图谱Fig. 6 XPS patterns of $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{In } 3d_{5/2}$, 结合能 451.9 eV 对应 $\text{In } 3d_{3/2}$), 这是由于三价铟和金属铟的共存。O 1s 的 XPS 图显示其分别在 529.7, 531.5 和 531.6 eV 处有 3 个特征峰^[24], 如图 6(c) 所示。其中, 529.7 eV 处的高斯峰 (O_I) 是晶体中氧空

位形成, 530.5 eV 处的结合能峰 (O_{II}) 归因于 Fe_2O_3 和 In_2O_3 中的晶格氧。对于高结合能的峰值, 由吸附在复合物表面的氧离子引起, 化学吸附氧的存在对传感器响应的性能有重大影响。从图 6(d) 中可以发现, Fe_2O_3 的 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ (710.7 eV) 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ (724.3 eV) 光谱的特征双峰表明铁的氧化物态为三价^[25]。

4 气敏性能分析

为了探索传感器的最佳工作温度, 测试了 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器在 150℃ ~ 250℃ 范围内对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的响应曲线, 如图 7 所示。从图 7 中可以明显看出, In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器的响应受工作温度的影响非常大。 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器对异丙醇的响应在 200℃ 时出现最大值。纯 In_2O_3 与 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器对异丙醇的响应有相似的变化趋势, 其最大值也出现在 200℃。传感器对异丙醇气体响应和工作温度之间的关系主要是由气体吸附脱附的行为所引起。低温条件下, 气敏材料表面活性较低, 异丙醇分子与表面吸附氧不易发生反应, 因此响应比较低; 温度过高时, 异丙醇分子脱附作用增强, 在其与表面吸附氧发生反应前已经脱离其表面, 使得传感器敏感材料的利用率降低, 从而导致响应值下降^[26]。此外, 还可以发现 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的响应值可达 28.2, 为纯 In_2O_3 气体传感器 ($100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇, 16) 的 1.75 倍, 证明负载 Fe_2O_3 的 In_2O_3 的传感器可以有效提高 In_2O_3 传感器对异丙醇气体检测的响应。

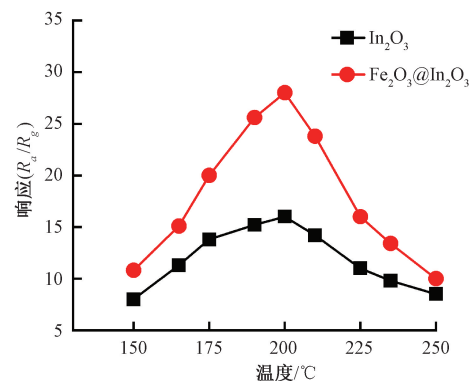
图7 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器在不同工作温度下对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的响应Fig. 7 Responses of In_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ gas sensors to $100 \times 10^{-4}\%$ isopropanol at the different operating temperatures

图 8 为 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器在 150℃ ~ 250℃ 时对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的动态电阻响应曲线。如图 8(a) ~ (e), 在不同温度下所有的气体传感器在接触

到异丙醇后电阻值均显著变小,并且最终达到稳态。当移出异丙醇气体时,电阻明显增大并恢复到初始状态。测量的所有气体传感器的响应和恢复时间均在1 s和18 s内。在200℃条件下, In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器的响应时间均为1 s,恢复时间均为2 s,具有较快的响应速度。实验结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器具有优异的响应和恢复性能,这与其独特的空心球结构有关。在实际中,所有传感器的响应时间都比恢复时间短,响应和恢复是一个可逆的过程,并且响应和恢复过程都需要克服一定的势垒才能完成反应。研究表明,正向反应势垒高度一般总是低于反向反应势垒高度,这表明要完成恢复过程,需要克服更高的势垒高度。势垒高度越高,完成恢复所需要的时间更长^[24]。另外从图8(f)中可以看到,

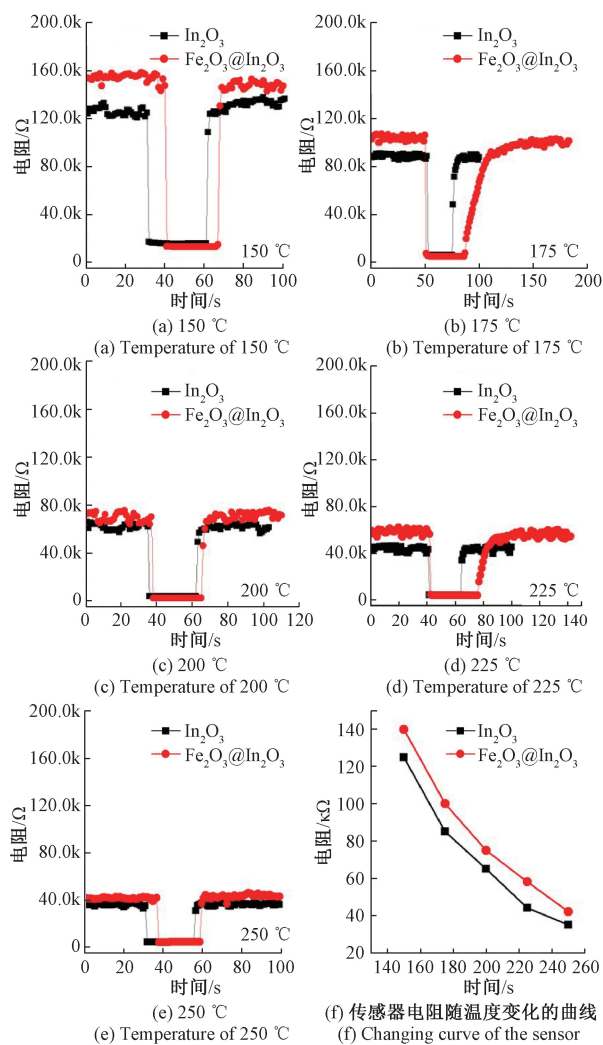


图8 In_2O_3 和 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器在不同工作温度下对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的电阻瞬态响应曲线

Fig. 8 Resistance transient response curves of In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ gas sensors to $100 \times 10^{-4}\%$ isopropanol at the different operating temperatures

传感器随温度升高阻值减小,这是因为升温后半导体内载流子浓度增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器比纯相 In_2O_3 传感器的电阻值有所增加,这有利于其气敏性能的提升。

对纯相 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器进行动态响应/恢复瞬态测试实验。在200℃时,不同浓度($0.05 \sim 500 \times 10^{-4}\%$)的异丙醇对所制备传感器的动态响应曲线如图9(a)所示。从图中可知,传感器的响应随异丙醇浓度增大而增大。此外,负载 Fe_2O_3 后气体传感器的响应值高于纯 In_2O_3 的响应值。当异丙醇气体浓度大于 $200 \times 10^{-4}\%$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器的响应是纯相 In_2O_3 传感器的2倍。在不同浓度的异丙醇环境中,所有的传感器都表现出了良好的可逆性,并且在空气中可恢复到其原始值。为了更清楚地显示传感器响应值和异丙醇浓度之间的关系,绘制了传感器响应随异丙醇浓度变化的折线图,如图9(b)所示(其中左上角插图为异丙醇浓度在 $0 \sim 50 \times 10^{-4}\%$ 范围内传感器的响应曲线)。随异丙醇浓度增大,传感器对高浓度气体的响应逼近饱和。这一现象可用敏感材料表面吸附氧离子和异丙醇气体分子之间的竞争关系来解释:当异丙醇气体浓度较低时,敏感材料表面有足够的吸附氧离子与之发生反应,此时传感器响应值随异丙醇浓度上升较快;当异丙醇气体浓度较高时,由于敏感材料表面的吸附氧离子数量不足,异丙醇气体分子须通过竞争与吸附氧离子发生反应,此时传感器的响应值不会随着异丙醇气体的浓度增加而增加,出现饱和现象^[27]。

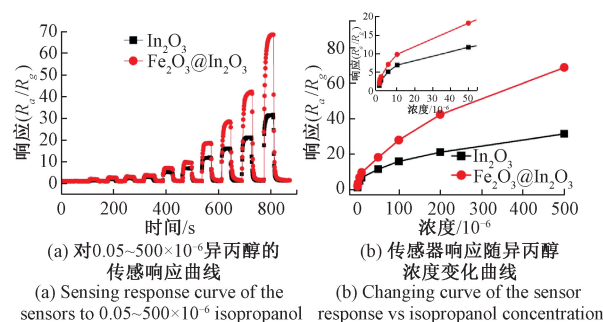


图9 传感器对不同浓度异丙醇的响应-恢复瞬态曲线

Fig. 9 Response-recovery transient curves of the sensor for different isopropanol concentration

在200℃条件下,测试传感器对各类气体的响应,如图10所示。实验结果表明所制备的传感器对异丙醇气体有较高的响应,对丙酮、乙醇、硫化氢的响应非常低(均在5以下),而对甲苯、一氧化碳、一氧化氮和氨气几乎不敏感。其中, $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 传感器对异丙醇的实际测量响应可以达到28.2,分别是丙酮(4.5)、乙醇(4.2)、硫化氢(3.9)、甲苯(2.2)、一氧化碳(1.5)、二氧化氮(2)和氨气(2.5)的6.3倍、6.7倍、7.2倍、12.8倍、18.8倍、

14.1 倍和 11.3 倍。 In_2O_3 基传感器对异丙醇的响应比其他气体的响应值高。这可能是传感器对不同目标气体的工作温度不同所导致的^[28]。

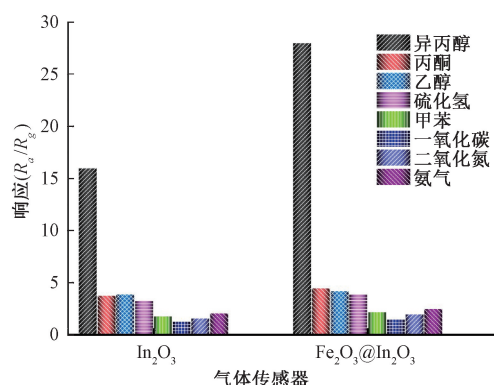
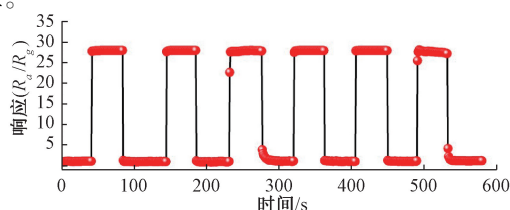


图 10 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器对各种气体的选择性

Fig. 10 Selectivity of the In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ gas sensors to various gases

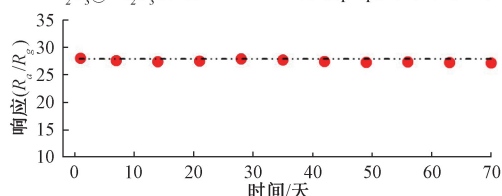
对于工业制造而言,可逆性和长期稳定性是评价气体传感器非常关键的参数。在 200°C 时,对 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器在 $100 \times 10^{-4}\%$ 的异丙醇环境中进行 6 个周期的响应-恢复曲线测试,如图 11(a) 所示。图中可以清楚的看到,将传感器放置于异丙醇和空气之间 6 个周期后,响应值和电阻都可以恢复到其初始值,具有极好的可逆性。图 11(b) 为每隔 7 天对传感器在 $100 \times 10^{-4}\%$ 的异丙醇环境中进行长期稳定性测试曲线。经过 70 天的测试,结果表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器对异丙醇响应值为 28 ± 0.8 ,这说明所研究的传感材料在实际应用中具有良好的长期稳定性。



(a) $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 传感器在 $100 \times 10^{-4}\%$ 的异丙醇环境中循环响应-恢复曲线

(a) The cyclic response-recovery curve of the

$\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ sensor in $100 \times 10^{-4}\%$ isopropanol environment



(b) $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ 气体传感器 70 天稳定性测试

(b) 70 day stability test of the $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ gas sensor

图 11 传感器对 $100 \times 10^{-4}\%$ 异丙醇的稳定性测试

Fig. 11 Stability test of the sensor to $100 \times 10^{-4}\%$ isopropanol

5 结 论

本文采用水热法合成了纯 In_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球。表征结果表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 空心球结构表面粗糙,由纳米颗粒组成。利用所得敏感材料制备了异丙醇传感器件,并对其气敏性进行了系统研究。实验结果表明,在 200°C 下所制备的传感器对异丙醇气体有较强的传感响应。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{In}_2\text{O}_3$ 气体传感器响应速度可以达到 28.2,响应时间为 1 s,恢复时间为 2 s,选择性好,并且对异丙醇气体具有长期稳定性。由于 Fe_2O_3 和 In_2O_3 之间形成异质结以及 In_2O_3 特殊的中空结构,其气敏性能得到明显提升。因此,负载 Fe_2O_3 的 In_2O_3 可作为敏感材料应用于异丙醇气体检测领域。

参考文献

- [1] 唐国旗, 徐利红, 田保亮, 等. 异丙醇的生产工艺及应用[J]. 石油化工, 2021, 50(3): 285-288.
TANG G Q, XU L H, TIAN B L, et al. Manufacturing technology and its application prospect of isopropanol [J]. Petrochemical Technology, 2021, 50(3): 285-288.
- [2] SUN H M, ZHANG C, PENG Y J, et al. Synthesis of double-shelled SnO_2 hollow cubes for superior isopropanol sensing performance [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(12): 4721-4726.
- [3] JAYABABU N, POLOJU M, SHRUTHI J, et al. NiO decorated CeO_2 nanostructures as room temperature isopropanol gas sensors [J]. RSC Advances, 2019, 9(24): 13765-13775.
- [4] 马秋平, 王敏力, 侯继锋, 等. 气相色谱法检测重组人血白蛋白中异丙醇残留量[J]. 中国生物制品学杂志, 2017, 30(8): 847-849.
MA Q P, WANG M L, HOU J F, et al. Determination of residual 2-propanol content in recombinant human serum albumin by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Biologicals, 2017, 30(8): 847-849.
- [5] WANG Y, YAO M X, GUAN R F, et al. Enhanced methane sensing performance of NiO decorated In_2O_3 nanospheres composites at low temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157169.
- [6] 金陵峰, 陈伟根, 汤思蕊, 等. 金属掺杂 SnO_2 基 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 气体传感阵列及检测特性[J]. 仪器仪表学报, 2019, 40(5): 144-152.
JIN L F, CHEN W G, TANG S R, et al. Metal-doped SnO_2 based $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ gas sensor array and its detection

- characteristics [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2019, 40(5): 144-152.
- [7] LEE J H, KIM S J, et al. Excellent isoprene-sensing performance of In_2O_3 nanoparticles for breath analyzer applications[J]. Sensor & Actuators B-Chemical, 2021, 327: 128892.
- [8] 徐荣靖, 张健, 陈恺, 等. 纳米材料修饰的光纤气体传感器研究进展[J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(10): 1-16.
- XU R J, ZHANG J, CHEN K, et al. Research progress of optical fiber gas sensors modified by nano-materials [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(10): 1-16.
- [9] GONG Y H, YANG Z N, LARI L, et al. Optimizing the electronic structure of In_2O_3 through Mg doping for $\text{NiO}/\text{In}_2\text{O}_3$ p-n heterojunction diodes [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(47): 53446-53453.
- [10] AN D M, LIU N, ZHANG H F, et al. Enhanced n-butanol sensing performance of SnO_2 -based gas sensors by doping In_2O_3 via co-precipitation method [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2021, 340: 129944.
- [11] SUN N, ZHANG P, ZHOU T T, et al. Selective ppb-level ozone gas sensor based on hierarchical branch-like In_2O_3 nanostructure [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2021, 336: 129612.
- [12] HU J, SUN Y J, XUE Y, et al. Highly sensitive and ultra-fast gas sensor based on CeO_2 -loaded In_2O_3 hollow spheres for ppb-level hydrogen detection[J]. Sensor & Actuators B-Chemical, 2018, 257: 124-135.
- [13] NGUYEN T T D, DAO D V, LEE I H, et al. High response and selectivity toward hydrogen gas detection by In_2O_3 doped Pd @ ZnO core-shell nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157280.
- [14] LIANG X, ZHANG J, DU L Y, et al. Effect of resonant tunneling modulation on $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ heterojunction nanocomposite in efficient detection of NO_2 gas at room temperature[J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2021, 329: 129230.
- [15] SHEN Y B, ZHONG X X, ZHANG J, et al. In-situ growth of mesoporous In_2O_3 nanorod arrays on a porous ceramic substrate for ppb-level NO_2 detection at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 498: 143873.
- [16] NGUYEN T T D, DUNG V D, LEE I H, et al. High response and selectivity toward hydrogen gas detection by In_2O_3 doped Pd @ ZnO core-shell nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157280.
- [17] KIM S Y, KIM J, CHEONG W H, et al. Alcohol gas sensors capable of wireless detection using $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ nanoparticles and Ag nanowires[J]. Sensor & Actuators B-Chemical, 2018, 259: 825-832.
- [18] POOJA P, CHOUDHURI B, SARANYAN V, et al. Synthesis of coaxial $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ nanowire assembly using glancing angle deposition for wettability application[J]. Applied Nanoscience, 2019, 9(4): 529-537.
- [19] YAMAZOE N, SAKAI G, SHIMANO K, Oxide semiconductor gas sensors [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2003, 7(1): 63-75.
- [20] CHEN Y J, XIAO G, WANG T S, et al. Synthesis and enhanced gas sensing properties of crystalline $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ core/shell nanorods [J]. Sensor & Actuators B-Chemical, 2011, 156: 867-874.
- [21] ZHANG B W, FU W Y, MENG X W, et al. Synthesis of actinomorphic flower-like SnO_2 nanorods decorated with CuO nanoparticles and their improved isopropanol sensing properties[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 586-593.
- [22] PERFECTO T M, ZITO C A, VOLANTI D P. Design of nanostructured $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ via combination of ultrasonic spray nozzle and microwave-assisted hydrothermal methods for enhancing isopropanol gas sensing at room temperature[J]. Crystengcomm, 2017, 19(20): 2711-2822.
- [23] SUN P, CAI Y X, DU S S, et al. Hierarchical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ semiconductor composites: Hydrothermal synthesis and gas sensing properties [J]. Sensor & Actuators B-Chemical, 2013, 182: 336-343.
- [24] XING R Q, XU L, SONG J, et al. Preparation and gas sensing properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}$ nanorods for detection of volatile organic compounds in exhaled breath [J]. Scientific Reports, 2015, 5:10717.
- [25] HU J, WANG Y, WSNG W D, et al. Enhancement of the acetone sensing capabilities to ppb detection level by Fe-doped three-dimensional SnO_2 hierarchical microstructures fabricated via a hydrothermal method[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(19): 11554-11568.
- [26] LIU D J, LIU T M, ZHANG H J, et al. Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO_2 sensors for volatile organic compounds [J]. Materials Science in

Semiconductor Processing, 2012, 15(4): 438-444.

- [27] AHN M W, PARK K S, HEO J H, et al. On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2009, 138: 168-173.
- [28] PARK S, KIM S, SUN G J, et al. Synthesis structure, and ethanol gas sensing properties of In_2O_3 nanorods decorated with Bi_2O_3 nanoparticles [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(16): 8138-8146.

作者简介



罗翠线, 2013 年于太原理工大学获得学士学位, 2018 年于太原理工大学获得博士学位, 现为山西财经大学讲师, 主要研究方向为敏感材料及传感器件。

E-mail: 20191008@sxufe.edu.cn

Luo Cuixian received her B.Sc. degree in 2013 and Ph.D. degree in 2018 both from Taiyuan University of Technology. Now, she is a lecturer in Shanxi University of Finance and Economics. Her main research interest includes sensitive material and sensing devices.



孙永娇 (通信作者), 2012 年于太原理工大学获得学士学位, 2017 年于太原理工大学获得博士学位, 现为太原理工大学副教授, 主要研究方向为气体传感器。

E-mail: sunyongjiaobab@163.com

Sun Yongjiao (Corresponding author) received her B.Sc. degree in 2012 and Ph.D. degree in 2017 both from Taiyuan University of Technology. Now, she is an associate professor in Taiyuan University of Technology. Her main research interest includes gas sensors.