

# 原位合成方法制备超灵敏和高特异性的 微型氢气传感器\*

葛一璇<sup>1)2)</sup> 于婷婷<sup>1)</sup> 梁文杰<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

2) (南京航空航天大学物理学院, 南京 211106)

(2023年8月3日收到; 2023年10月17日收到修改稿)

氢气传感器是化工生产中重要的安全监控设备. 低成本低功耗高灵敏的微型氢气 ( $H_2$ ) 气体传感器有重要的实用价值. 本研究基于微热板原位合成的方法获得一种金掺杂二氧化锡 ( $SnO_2$ ) 纳米结构超灵敏高特异性的微纳传感器. 研究表明, 该微纳传感器对浓度为 50 ppm ( $1\text{ ppm} = 10^{-6}$ ) 的  $H_2$  灵敏度高达 100, 对重要干扰气体乙醇在同浓度的条件下灵敏度仅为  $H_2$  的 1/22, 具有明显的抑制效果. 对同浓度的一氧化碳、甲烷不产生响应. X 射线光电子能谱表征表明, 材料的缺陷氧比例是传感器超灵敏的主要原因. 同时原位制备的方法可以灵活且可扩展用于制备具有各种空心球纳米结构金属氧化物的高性能小型化气体传感器, 以获得优越的灵敏度和可调选择性.

**关键词:** 原位生长, 超灵敏, 气体传感器**PACS:** 07.07.Df, 81.07.-b, 81.16.Dn**DOI:** 10.7498/aps.73.20231265

## 1 引言

$H_2$  作为一种发展最为完善的绿色能源材料, 近年来在工业发展<sup>[1]</sup>、人类生产生活<sup>[2]</sup>、疾病治疗等方面发挥了重要作用. 然而,  $H_2$  易扩散, 无色无味和可燃爆炸特性在生产生活中会导致灾难性的后果<sup>[3]</sup>. 开发长期高效的实时监测  $H_2$  气体传感器变得越来越重要和迫切.  $H_2$  作为石油化工生产过程中存在的主要可燃气体之一, 对  $H_2$  气体识别和高灵敏的检测等需求具有重要研究意义并且具有很大的挑战性.

传统的气体传感器, 包括电化学气体传感器<sup>[4]</sup>、催化燃烧气体传感器<sup>[5]</sup>、红外气体传感器<sup>[6]</sup>、半导体气体传感器<sup>[7]</sup>等, 其中半导体型气体传感器作为一种灵敏度高<sup>[8]</sup>、响应速度快<sup>[9]</sup>、集成度高且低成本<sup>[10]</sup>

的传感器, 在气体传感器领域中具有广泛的应用. 然而, 目前应用于  $H_2$  检测的半导体气体传感器的选择性<sup>[11,12]</sup>、灵敏度<sup>[13]</sup>和集成度都有待提高. 因此实现高灵敏度、高特异性的小型化低功耗的  $H_2$  气体传感器仍是一项具有挑战性的工作.

为了增强半导体气体传感器对氢气的高灵敏性和高特异性, 采用了调控材料形貌<sup>[14-15]</sup>、元素掺杂<sup>[16-18]</sup>等方法. Zhang 等<sup>[16]</sup>采用溶胶-凝胶旋涂技术制备了摩尔分数为 1%—10% Co- $SnO_2$  薄膜传感器, 对浓度为  $2000 \times 10^{-6}$  的  $H_2$  气体响应灵敏度达到 59.04. Meng 等<sup>[17]</sup>通过负载 0.50% Pd- $SnO_2$  (原子分数) 传感器实现了对浓度为 500 ppm ( $1\text{ ppm} = 10^{-6}$ )  $H_2$  的响应幅度最高达 254, Wang 等<sup>[18]</sup>采用负载 4.0% Au- $SnO_2$  (原子分数) 气体传感器对浓度为 100 ppm  $H_2$  的响应最高达到 25. 尽管最近的研究工作都致力于研究贵金属元素对传感性能的

\* 中国石化创新计划 (批准号: A-527) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wjliang@iphy.ac.cn

影响,但很少有工作提出同时具备高灵敏度、高特异性与低功耗、小型化的传感器。

微机电系统 (micro electromechanical system, MEMS) 技术<sup>[19]</sup>的发展提高了半导体型气体传感器的集成度,由此可解决气体传感器对小型化、低功耗的需求. 本文利用在 MEMS 微热板上原位加热合成的方法<sup>[20,21]</sup>,在本研究中,以氯金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和四氯化锡晶体 ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 为原材料制备了金掺杂二氧化锡的前驱体溶液;使用聚苯乙烯微球 (polystyrene spheres, PS 小球) 模板化生成敏感材料制备了纳米化的形貌结构;通过对微热板加电压煅烧实现了原位合成方法. 通过这种纳米级模板化原位加热的方法制备了负载 Au 的  $\text{SnO}_2$  纳米传感器 (template assisted *in-situ* grown Au loaded tin oxide nano sensor, TIS-Au- $\text{SnO}_2$  传感器). 为了阐明其传感机理,我们进行了元素成分分析. 结果表明, Au- $\text{SnO}_2$  纳米传感器对氢气具有超灵敏、高特异性以及对重要干扰气体乙醇产生抑制的重要原因有二: 其一是材料表面具有高比例的缺陷氧; 其二是采用了含有 PS 小球阵列模板化原位加热的方法。

## 2 制备过程

### 2.1 模板法原位制备超灵敏和高特异性的微型氢气传感器实验过程

微热板芯片局部亲水性改性. 利用 MEMS 工艺制备而成的微热板传感芯片 (图 1(a) 所示), 微热板面积为  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , 该微热板由一组测

试电极、一组加热电极及中间的悬浮结构构成, 悬浮结构中包含叉指电极和加热丝. 可以用来调节传感器性能, 更有利于本研究中的材料原位加热合成, 适合作为微型便携式气体传感器的传感元件. 为了使其表面亲水, 从而更好地与 PS 小球模板粘附. 对微热板芯片进行  $\text{O}_2$  等离子体处理, 采用条件为反应离子束刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 功率 100 W, 时间 20 min.

气敏材料的前驱体溶液制备及模板化自组装. 称取 1.7 g 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体和 0.01 g 的  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 并与 20 mL 去离子水混合搅拌 10 min, 直到完全溶解, 得到浅黄色前驱体溶液. 将前驱体溶液置入圆形玻璃培养皿中. 随后使用界面涂覆的方法在前驱体溶液表面形成自组装紧密排列的单层 PS 小球模板. 首先利用乙醇溶液稀释未官能化的 PS 小球溶液形成 1:1 的 PS 小球, 即乙醇溶液的悬浮液. 将配置好的悬浮液滴至前驱体溶液表面. 将 PS 小球悬浮液滴至清洗后的载玻片上, 沿着载玻片自由移动进入前驱体溶液/空气界面, 每次只滴入 2  $\mu\text{L}$ , 并控制滴入悬浮液的速度直到前一滴完全扩散, 且在前驱体溶液/空气界面上没有明显的移动, 才滴入下一滴. 这样新的液滴才不会干扰之前的液滴的扩散过程, 使浑浊度最小化, 直到整个界面被有序纳米球阵列覆盖衍射形成的彩色光栅。

模板化合成敏感材料. 将具有亲水性的微热板芯片器件与水平面呈  $10^\circ$ — $20^\circ$  的角度, 以 30 mm/min 的速率拾取含有 PS 小球模板的前驱体溶液. 然后, 将完成拾取的芯片放在室温下干燥 10 min, 将器件粘在基座上, 使用引线仪将电极连接. 将微加热

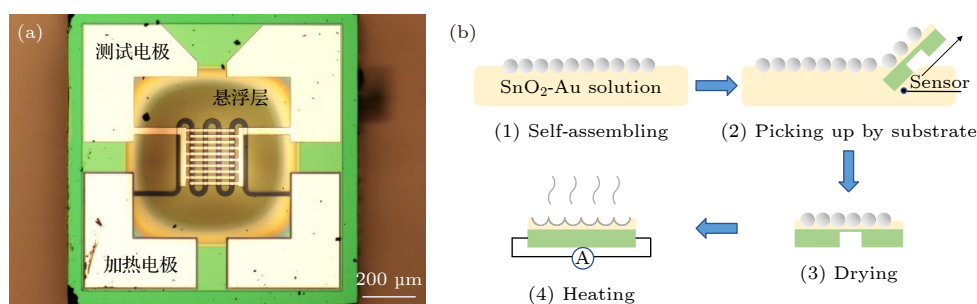


图 1 (a) 微热板芯片的光学显微镜图; (b) 模板化原位加热制备 TIS-Au- $\text{SnO}_2$  传感器, 其中, (1) 小球自组装在前驱体溶液表面形成单层 PS 小球模板, (2) 将微热板芯片以  $10^\circ$ — $20^\circ$  的角度对含有 PS 小球阵列的前驱体溶液进行拾取, (3) 将微热板芯片在室温下进行干燥, (4) 原位加热微热板芯片至 4.5 V (550  $^\circ\text{C}$ ) 得到纳米碗状结构

Fig. 1. (a) Optical microscope image of micro hot plate chip; (b) preparation of TIS-Au- $\text{SnO}_2$  sensor by templated *in-situ* synthesis: (1) The spheres self-assemble on the surface of the precursor solution to form a monolayer PS sphere template, (2) pick up the micro hot plate chip at an angle of  $10^\circ$ — $20^\circ$  to the precursor solution containing the PS sphere array, (3) dry the microplate chip at room temperature, (4) *in-situ* heating of microhotplate chips to 4.5 V (550  $^\circ\text{C}$ ) to obtain a nanobowl-like structures.

板通电加电压至 4.5 V (550 °C) 下煅烧 2 h 实现 PS 模板的热去除, 从而在衬底上形成金属氧化物空心球阵列. 实验过程如图 1(b) 所示.

## 2.2 气敏测量

实验采用静态气敏测量方法, 将 H<sub>2</sub> 传感器放入气敏测试系统中, 通过加热丝电压调节气敏测量的工作温度. 利用微热板芯片加热到工作温度并使纳米传感器达到稳定工作状态. 向测试腔体中注入不同浓度、不同种类测试气体, 检测纳米传感元件的电阻变化. 纳米传感器会根据其气体浓度的不同产生响应数据, 利用电流放大器和数据采集卡对得到的数据进行收集. 传感器的灵敏度定义为  $R_a / R_g$ , 其中  $R_a$  为传感器在空气中的电阻,  $R_g$  为传感器在待测气体中的电阻. 之后利用真空泵将气体抽出, 并通入空气使腔体内回到初始状态.

## 3 结果与讨论

### 3.1 模板法制备气敏材料原位加热合成前后形貌图

对样品进行扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征, 观察含有 PS 小球阵列模板法原位加热的 Au-SnO<sub>2</sub> 前驱体材料的形貌. 图 2(a) 显示了位于敏感材料表面的 PS 小球原位加热之前的排列图, 器件表面形成 PS 小球密堆结构, PS 小球的直径为 500 nm. 图 2(b) 显示了位于敏感材料表面的 PS 小球原位加热后得到空心纳米碗状的结构图, 其直径与模板中的 PS 小球相同,

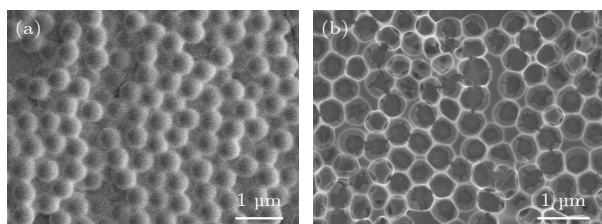


图 2 含有 PS 小球阵列模板法原位加热的 Au-SnO<sub>2</sub> 前驱体材料的 SEM 图 (a) 位于敏感材料表面的 PS 小球原位加热之前的排列图; (b) 位于敏感材料表面的 PS 小球原位加热后得到纳米碗状的结构图

Fig. 2. SEM images of Au-SnO<sub>2</sub> precursor material containing PS sphere array template method synthesized *in-situ*. (a) The arrangement of PS spheres located on the surface of sensitive material before *in-situ* heating; (b) the nano-bowl-like structure obtained after *in-situ* heating of PS spheres located on the surface of sensitive material.

实现了模板法制备纳米结构的敏感材料, 从图中可以看出, 纳米碗壁厚度小于 20 nm, 有望具有增敏的效果.

### 3.2 参考传感器的设定

为了更好地研究 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器的传感性能, 在测试 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 性能的同时制备不同参数的氢气传感器. 每一种参考传感器只改变一个参量, 分别为参考传感器 1, 含有 PS 小球阵列模板法非原位加热合成 (管式炉煅烧) 的 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米传感器; 参考传感器 2, 含有 PS 小球阵列模板法原位加热合成的纯 SnO<sub>2</sub> 纳米传感器; 参考传感器 3, 未使用 PS 小球阵列模板法原位加热合成的 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米传感器.

### 3.3 气体敏感性测试

半导体气敏传感器响应与温度密切相关, 为了寻找最佳响应, 对传感器进行不同温度的测量, 最佳响应温度测试是从 200 °C 开始, 每 50 °C 为一个分界点, 直到 400 °C, 一共 5 个温度测试点. 测试各传感器在 50 ppm 浓度氢气的环境中的气敏响应, 进行多次响应值随温度变化曲线的测量, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器敏感度随着温度升高先上升后下降, 结果表明, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器的最佳工作温度为 300 °C. 作为对比, 同时对参考传感器 1, 2, 3 进行了相同的测试, 参考传感器 1, 2, 3 的最佳工作温度为 300, 400, 350 °C.

气敏响应性能测试在最佳工作温度下进行. 图 3(a) 为 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器在最佳工作温度下对浓度为 50 ppm H<sub>2</sub> 的响应结果图. 当传感器暴露在浓度为 50 ppm 氢气环境中, 传感器的电阻下降. 当待测气体抽出, 传感器的电阻将会回到初始状态, 电阻曲线呈现“几”字形. 前后变化比值既为响应值, 浓度为 50 ppm 的氢气的响应达 100 (图 3(a)), 对比图 3(b)–(d), 参考传感器对 50 ppm 的氢气响应电阻曲线与其大致相同, 但是响应分别为 8.9, 8.7, 10. TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对 H<sub>2</sub> 的灵敏度比 3 种参考传感器高 1 个数量级. 基于 3 种不同参考传感器的制备方法, 可证明 PS 小球模板法制备 Au-SnO<sub>2</sub> 前驱体材料通过原位加热方法制备的 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器可以实现对 H<sub>2</sub> 气体超灵敏的检测.

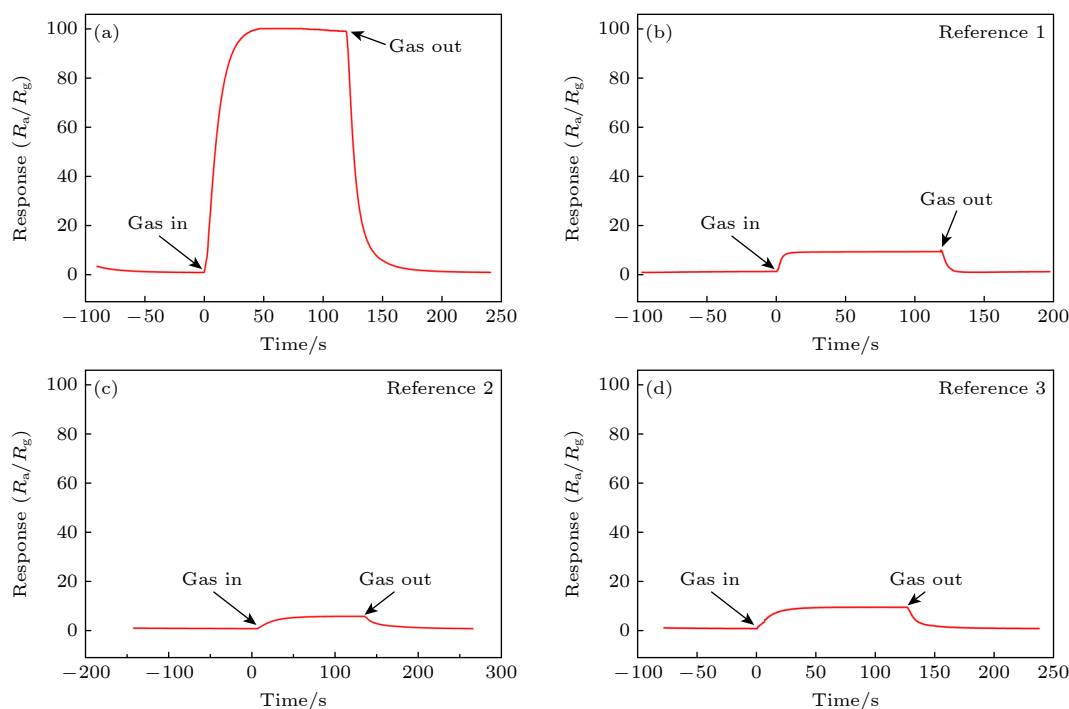


图3 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器及3种参考传感器在最佳工作温度下对浓度50 ppm 氢气的响应结果图 (a) TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器, 含有PS 小球阵列模板法原位加热的 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米传感器; (b) 参考传感器1, 含有PS 小球阵列模板法管式炉煅烧的 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米传感器; (c) 参考传感器2, 含有PS 小球阵列模板法原位加热的纯 SnO<sub>2</sub> 纳米传感器; (d) 参考传感器3, 原位加热的 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米传感器

Fig. 3. The response of the TIS-Au-SnO<sub>2</sub> sensor and three reference sensors to 50 ppm hydrogen at optimum operating temperature: (a) TIS-Au-SnO<sub>2</sub> sensor, *in-situ* synthesis of Au-SnO<sub>2</sub> nanosensor containing PS sphere array template method; (b) reference sensor 1, Au-SnO<sub>2</sub> nanosensor containing PS pellet array template method of tube furnace calcination; (c) reference sensor 2, pure SnO<sub>2</sub> nanosensor containing PS pellet array template method of *in-situ* synthesis; (d) reference sensor 3: Au-SnO<sub>2</sub> nanosensor of *in-situ* synthesis.

### 3.4 特异性测试结果

对目标气体的特异性响应是单一气体传感器性能关键指标. 对 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 氢气传感器的特异性进行研究, 分别注入氢气 (50 ppm) 和石化场景下常见的干扰气体乙醇、一氧化碳和甲烷 (均为 50 ppm) 进行比较, 选择性结果如图 4(a) 所示, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对 50 ppm H<sub>2</sub> 的响应显著大于其对 50 ppm 的乙醇、一氧化碳和甲烷的响应, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对 H<sub>2</sub> 表现出高特异性, 对氢气的响应为 100, 对重要干扰气体乙醇的响应为 4.5, 对氢气的响应为乙醇的 22 倍, 响应结果对干扰气体呈现明显的抑制性. 对其他干扰气体并没有产生响应可以忽略不计. 作为对照, 同样对 3 种参考传感器在相同的条件下进行测试, 参考传感器都对乙醇都产生了抑制作用, 但参考传感器对氢气和乙醇的响应结果比为 2.1, 3.8, 4, 与 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 有明显差别. 因此, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对 H<sub>2</sub> 表现出优异的选择性并对乙醇这种常见的干扰气体产生了抑制性的响应结果, 基于 3 种不同参考传感器的制

备方法, 可证明 PS 小球模板化制备 Au-SnO<sub>2</sub> 前驱体材料通过原位加热方法制备的 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器可以实现对 H<sub>2</sub> 气体高特异性的检测.

### 3.5 气敏响应对氢气气体浓度的依赖关系

研究了传感器对不同浓度氢气的响应, 结果表明, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对随着氢气浓度上升呈单调上升. 如图 5 所示, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器随着 H<sub>2</sub> 浓度从 100 ppm 增大到 500 ppm, 其响应线性地从 124 增大到 260, 响应与浓度曲线结果显示, 其灵敏度为 34/100 ppm. 对参考传感器进行了同样的测试, 其响应也线性地增大, 灵敏度分别 3/100 ppm, 8/100 ppm, 7/100 ppm. 通过上述结果可知, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器对定量气体识别效果最好, 通过总结对比利用这种响应差异, 可确定被测气体的浓度范围. 基于 3 种不同参考传感器的制备方法, 可证明 PS 小球模板化制备 Au-SnO<sub>2</sub> 前驱体材料通过原位加热方法制备的 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器可以实现对不同浓度 H<sub>2</sub> 气体的识别检测.

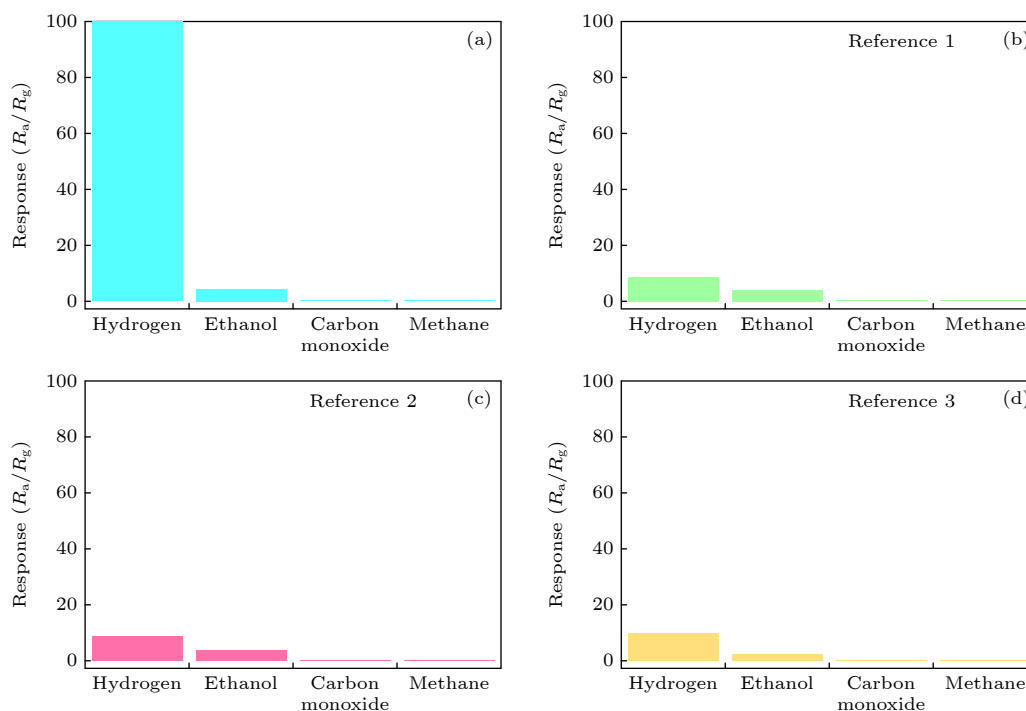


图 4 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器及 3 种参考传感器对 50 ppm 氢气及 3 种常见的石化背景下干扰气体的选择性对比图

Fig. 4. Comparison of the selectivity of the TIS-Au-SnO<sub>2</sub> sensor and three reference sensors for 50 ppm hydrogen and three common interfering gases in a petrochemical background.

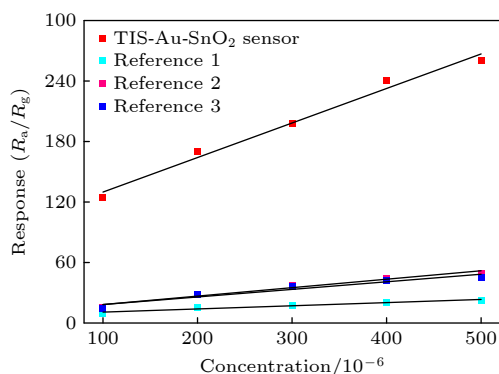


图 5 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器及 3 种参考传感器在浓度范围为 100—500 ppm 氢气之间的线性响应范围

Fig. 5. The linear response of the TIS-Au-SnO<sub>2</sub> sensor and three reference sensors in the concentration range of 100–500 ppm hydrogen.

### 3.6 成分表征

为了研究传感器的增敏机理, 对 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器及 3 种参考传感器表面进行了 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征. 由于响应机理与成分元素的氧化价态密切相关, 因此我们对 O, Sn, Au 三种元素进行 XPS 的分析.

利用 XPS<sup>[22–24]</sup> 进一步确定了 SnO<sub>2</sub> 空心球阵列的组成. Sn 和 O 的存在可以从它们的特征结合

能中清楚地识别出来. 半导体型气体传感器的气敏性能与气敏材料表面的氧状态密切相关, 通过 XPS 技术对所制备样品中掺杂元素的氧化状态和吸附氧情况进行表征, 结果如图 6 所示. 对 4 种材料的 Sn, Au, O 峰进行了对比. 由图 6(b) 可知, Sn 元素的特征峰分布在 495.18 eV 和 486.68 eV, 结合能差异很小, 这反映了制备的前驱体溶液为 SnO<sub>2</sub> 溶液, 表明 Sn 的氧化态为 4+. 实现了 SnO<sub>2</sub> 纳米材料的制备合成. 由图 6(a) 可知, 与氧有关的峰被分为了晶格氧 (O<sub>L</sub>) 和缺陷氧 (O<sub>D</sub>), 分别通过了 530.0 eV 和 531.8 eV 位中心对两个物种的峰进行了拟合, TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器以及 3 种参考传感器的 O<sub>L</sub> 和 O<sub>D</sub> 的比例分别为 12.61:88.39, 22.12:77.88, 25.43:74.58, 25.01:74.99. 从结果可看出, 传感性能最好的 TIS-Au-SnO<sub>2</sub> 传感器中 O<sub>L</sub> 的比例最高. 其中 O<sub>L</sub> 结合能较低, 主要种类是 SnO<sub>2</sub> 中的配位氧, 而 O<sub>D</sub> 结合能较高主要源于由氧空位引起的氧缺陷部分. O<sub>D</sub> 的存在提供了更多的吸附中心, 增强了气体分子的吸附, 并且可以提供更多的自由电子来提高载流子的迁移率, 从而促进与气体的反应来增强气敏响应. 主要源于由氧空位引起的氧缺陷部分 O<sub>D</sub> 的存在提供了更多的吸附中心, 增强了对气体分子的吸附, 且可以提供更多的

自由电子来提高载流子迁移率,从而促进与气体的反应来增强气敏响应.从而随着掺杂元素的加入,材料中的 $O_D$ 逐渐增多,使掺杂 $H AuCl_4 \cdot 4H_2O$ 和PS小球后的 $SnO_2$ 比未掺杂的 $SnO_2$ 有更多的供体,从

而促进了响应.由图6(c)可知,Au特征峰分布在83.48 eV和87.18 eV的 $4f_{1/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道.对应于 $Au^0$ 表明掺杂在材料中的Au以粒子形式存在,不是复合形成 $Au-SnO_2$ 纳米材料.而未掺杂 $H AuCl_4 \cdot 4H_2O$ 的传感器并未看到Au峰的出现,证明只有掺杂 $H AuCl_4 \cdot 4H_2O$ ,才可生成Au元素.

## 4 结果讨论

SEM结果图显示了本研究成功使用原位加热合成方法制备出的传感器,具备高灵敏和高特异性的特点.本实验所制备的传感器为薄膜型结构,并未使用X射线衍射仪技术(X-ray diffraction, XRD)进行组分分析,但是XPS的结果证实了制备的材料为二氧化锡.

使用微加热器进行预先的原位表面改性以及随后的芯片上纳米材料的煅烧是一种新的途径,可以将生成的金属氧化物纳米结构的放置精确地限制在微加热器平台的活性加热区域,与其他所见的传感材料集成方法相比,具有重要优势.

晶格氧与缺陷氧的比例决定了传感器的传感性能.通过XPS表征结果,计算晶格氧和缺陷氧的峰的积分面积比得出晶格氧和缺陷氧的含量百分比.其中TIS-Au-SnO<sub>2</sub>传感器中的材料表面缺陷氧的比例最高,与其他参考传感器相比,TIS-Au-SnO<sub>2</sub>传感器含有最多的缺陷氧,比参考传感器高出17%左右.通过传感器的缺陷氧的比例和传感器对氢气的响应结果进行分析,可知缺陷氧的比例越高传感器对氢气的响应灵敏度越好.

通过3个参考传感器的实验结果可知,具有高灵敏度和高特异性的高性能微型氢气传感器需具备3种条件:a)掺杂Au的 $SnO_2$ 溶液作为前驱体溶液;b)使用含有PS小球的阵列作为模板;c)通过原位加热的方法进行制备.得到各个传感器的实验结果对比如表1所示.

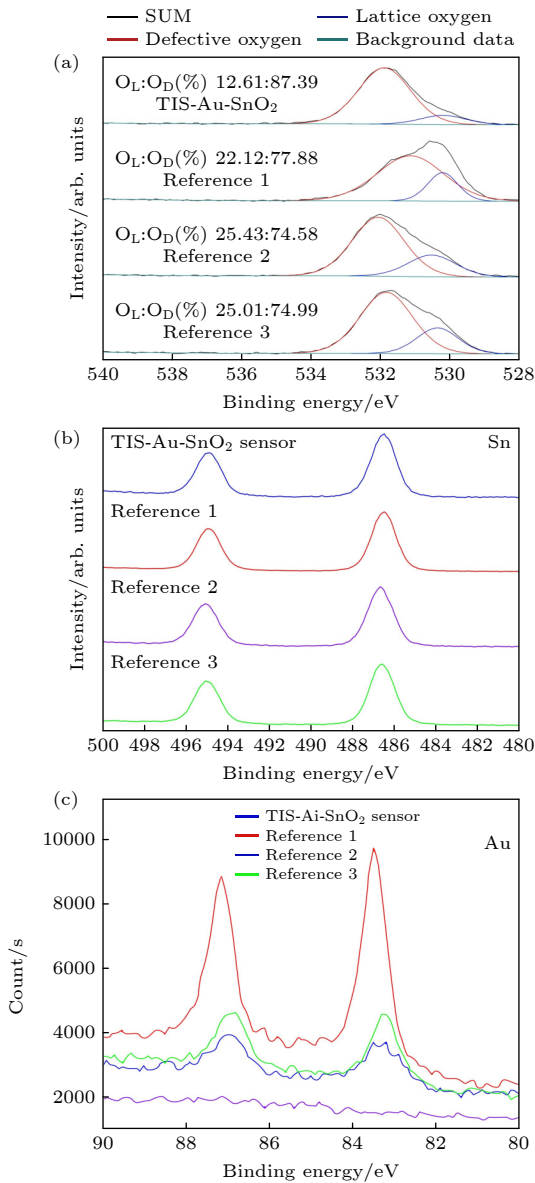


图6 TIS-Au-SnO<sub>2</sub>传感器及3种参考传感器在不同区域的XPS光谱 (a) O区域; (b) Sn区域; (c) Au区域  
Fig. 6. XPS spectra of TIS-Au-SnO<sub>2</sub> Sensor and three reference sensor in different regions: (a) O region; (b) Sn region; (c) Au region.

表1 不同传感器的性能结果比较

Table 1. Comparison of performance results for different sensors.

传感器	最佳工作温度/°C	对50 ppm氢气的灵敏响应度	特异性(氢气:乙醇)	100—500 ppm氢气的线性灵敏度/ppm
TIS-Au-SnO <sub>2</sub> 传感器	300	100	22	34/100
参考传感器1	300	8.9	4.2	3/100
参考传感器2	400	8.7	2.2	8/100
参考传感器3	350	10	2.5	7/100

## 5 结 论

本文介绍了一种简单、可控、通用的方法,可直接在低功率微加热平台上局部生长有序金属氧化物空心球阵列,形成紧密集成的超灵敏氢气气体传感器.微加热芯片的局部表面修饰确保了胶体球阵列模板只在活性受热区域有选择性沉积.在 $\text{SnO}_2$ 溶液中掺杂 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的PS小球作为传感材料制备传感器,该传感器具有对 $\text{H}_2$ 的超灵敏性(对浓度为50 ppm氢气的响应灵敏度高达100)和高特异性(不受乙醇等常见石化气体干扰)、低功耗和便携性的优点.通过对不同工作天数下传感器对气体的响应对比,传感器的工作时间可长达35天,因此纳米传感器的稳定性为35天.结果表明,使用模板法通过原位加热合成制备出的氢气传感器具有低功耗、高灵敏度和高特异性,应用前景广阔,并可扩展到易于掺杂和多层多孔纳米结构的通用半导体氧化物气体传感器.

这种原位空心纳米结构生长的方法极大地简化和加强了传感材料与微加热器平台的集成,避免了传统预合成材料集成方法面临的纳米材料聚集和电接触不良的问题,并最大化了传感性能.由于其灵活性和可扩展性,该方法可以扩展到各种其他金属氧化物及其组合,还可制作基于中空纳米结构和异质纳米结构的气体传感器,具有优秀的灵敏度和选择性,适用于日益多样化的应用.

## 参考文献

- [1] Kim D, Kim S, Shin H, Koo W, Jang J, Kang J, Jeong Y J, Kim I 2019 *ACS Nano* **13** 6071
- [2] Hung P S, Chou Y S, Huang B H, Cheng I K, Wang G R, Chung W A, Pan F M, Wu P W 2020 *Sens. Actuat. B Chem.* **325** 128779
- [3] Han M, Kim J K, Lee J, An H K, Yun J P, Kang S W, Jung D 2020 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** 4470
- [4] Yi J X, Zhang H, Zhang Z B, Chen D D 2018 *Sens. Actuat. B Chem.* **268** 456
- [5] Okazaki S, Kawada H, Koshiya Y, Kasai N, Maru Y, Mizutani T, Takesaki Y, Shimano S 2023 *Int. J. Hydrogen Energy* **48** 9512
- [6] Dinh T, Choi I, Son Y, Kim J 2016 *Sens. Actuat. B Chem.* **231** 529
- [7] Ahmed S, Sinha S K 2022 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30** 24975
- [8] Wang F, Hu K, Liu H, Zhao Q, Wang K, Zhang Y 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 7234
- [9] Zhou Q, Sussman A, Chang J, Dong J, Zettl A, Mickelson W 2015 *Sens. Actuat. A* **223** 67
- [10] Wang J, Yang J, Chen D, Jin L, Li Y, Zhang Y, Xu L, Guo Y, Lin F, Wu F 2018 *IEEE Sens. J.* **18** 6765
- [11] Bai H N, Guo H, Wang J, Dong Y, Liu B, Guo F Q, Chen D J, Zhang R, Zheng Y D 2021 *Sens. Actuat. B Chem.* **331** 129441
- [12] Hu J, Zhang T, Chen Y, Xu P, Zheng D, Li X 2022 *Nanomaterials* **12** 1001
- [13] Zhu Z, Xing X, Feng D, Li Z, Tian Y, Yang D 2021 *Nanoscale* **13** 12669
- [14] Chen D L, Hou X X, Li T, Yin L, Fan B B, Wang H L, Li X J, Xu H L, Lu H X, Zhang R, Sun J 2011 *Sens. Actuat. B Chem.* **153** 373
- [15] Luo X, Lou Z, Wang L, Zheng X, Zhang T 2014 *New J. Chem.* **38** 84
- [16] Zhang Z L, Yin C B, Yang L, Jiang J, Guo Y 2019 *J. Alloys Compd.* **785** 819
- [17] Meng X N, Bi M, Xiao Q, Gao W 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 3157
- [18] Wang Y, Zhao Z T, Sun Y J, Li P W, Ji J L, Chen Y, Zhang W D, Hu J 2017 *Sens. Actuat. B Chem.* **240** 664
- [19] Algamili A S, Khir M H M, Dennis J O, Ahmed A Y, Alabsi S S, Ba Hashwan S S, Junaid M M 2021 *Nanoscale Res. Lett.* **16** 16
- [20] Rao A, Long H, Harley-Trochimczyk A, Pham T, Zettl A, Carraro C, Maboudian R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 2634
- [21] Zhang S M, Zhang P P, Wang Y, Ma Y Y, Zhong J, Sun X H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 14975
- [22] Moulder J F, Chastain J, King R C 1992 *Chem. Phys. Lett.* **220** 7
- [23] Zhang P, Sham T K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 243001
- [24] Liu X Y, Liu M H, Luo Y C, Mou C Y, Lin S D, Cheng H K, Chen J M, Lee J F, Lin T S 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10251

# Preparation of ultra-sensitive and highly specific miniature hydrogen sensors by *in situ* synthesis methods\*

Ge Yi-Xuan<sup>1)2)</sup> Yu Ting-Ting<sup>1)</sup> Liang Wen-Jie<sup>1)†</sup>

1) (*Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China*)

( Received 3 August 2023; revised manuscript received 17 October 2023 )

## Abstract

Hydrogen, as one of the most well-developed green energy materials, has played an important role in industrial development, human production and life, and the treatment of diseases in recent years. Hydrogen sensor is an important safety monitoring equipment in chemical production. Developing long-term and efficient hydrogen gas sensor for real-time monitoring has become increasingly important and urgent. Hydrogen, as one of the main combustible gases present in the petrochemical production process, is of great research significance and challenging in meeting the need of cycling gas identification and highly sensitive detection. Therefore, it is of great practical value to develop the low-cost, low-power and highly sensitive miniature hydrogen gas sensors. In this work, a gold-doped tin dioxide nanostructured ultra-sensitive and highly specific micro-nanosensor is obtained based on the in-situ synthesis of micro-hot plates. It is shown that the sensitivity of this nanosensor is as high as 100 for hydrogen at 50 ppm, and the sensitivity of ethanol, an important interference gas, is only 1/22 of that of hydrogen at the same concentration, which has an obvious suppression effect. For the same concentration of carbon monoxide, methane and other interference gases do not show any response. XPS characterization shows that the defective oxygen ratio of the material is the main reason for the ultra-sensitivity of the sensor. Meanwhile, in this study, the precursor solution of gold-doped tin dioxide is prepared by using chloroauric acid and tin tetrachloride crystals as raw materials; the nanosized morphology structure is prepared by templating the generation of sensitive materials using polystyrene microspheres; the in-situ synthesis method is realized by applying a voltage to the calcination of a micro hot plate. Through this nanoscale templating in-situ heating method, a gold-loaded tin dioxide nanosensor is prepared. Note that the template assisted in-situ grown Au loaded Tin Oxide nano sensor is abbreviated as TIS-Au-SnO<sub>2</sub> Sensor. In order to illustrate the sensing mechanism, we analyze the elemental compositions, and the results show that under the condition of the high defective oxygen content, the in-situ heating method of templated preparation of Au-SnO<sub>2</sub> nano-sensor containing arrays of polystyrene spheres becomes an important reason for the ultra-sensitivity to hydrogen, high specificity, and the suppression of the important interfering gas, ethanol. Moreover, the in situ preparation method can be flexibly and scalably used to prepare high-performance miniaturized gas sensors with a variety of hollow-sphere nanostructured metal oxides, in order to obtain excellent sensitivity and adjustable selectivity.

**Keywords:** *in-situ* growth, ultra sensitive, gas sensors

**PACS:** 07.07.Df, 81.07.-b, 81.16.Dn

**DOI:** [10.7498/aps.73.20231265](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231265)

\* Project supported by the Sinopec Innovation Scheme, China (Grant No. A-527).

† Corresponding author. E-mail: [wjliang@iphy.ac.com](mailto:wjliang@iphy.ac.com)



原位合成方法制备超灵敏和高特异性的微型氢气传感器

葛一璇 于婷婷 梁文杰

Preparation of ultra-sensitive and highly specific miniature hydrogen sensors by *in situ* synthesis methods

Ge Yi-Xuan Yu Ting-Ting Liang Wen-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 020701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231265

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231265>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

二维材料WTe<sub>2</sub>用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe<sub>2</sub>-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

MOF衍生锌钴复合微结构的制备及环己酮气敏性能研究

Preparation of zinc cobalt composite microstructures derived from metal-organic-framework and gas-sensing properties of cyclohexanone

物理学报. 2022, 71(10): 100701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212114>

基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别

Detection and identification of gas components based on nano sensor array

物理学报. 2022, 71(18): 180702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220955>

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

First principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

基于向日葵型圆形光子晶体的高灵敏度太赫兹折射率传感器

High sensitivity terahertz refractive index sensor based on sunflower-shaped circular photonic crystal

物理学报. 2019, 68(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191024>

基于双开口金属环的太赫兹超材料吸波体传感器

Double-opening metal ring based terahertz metamaterial absorber sensor

物理学报. 2022, 71(10): 108701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212303>