

三维有序介孔 SnO_2 负载 PtAu 双金属的制备及丙酮气敏性能研究

朱小锋^{1,2,3}, 郭瑞华^{2,3}, 李永振^{2,3}, 董丽华^{2,3}, 杨辉¹

(1 浙江大学, 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(2 北京市科学技术研究院, 智慧养老研究所, 北京 100089)

(3 北京市科学技术研究院, 智慧养老与健康工程北京市重点实验室, 北京 100089)

摘要: 丙酮是糖尿病早期筛查与无创诊断的关键生物标志物。本研究旨在开发适用于呼气丙酮检测的高性能气敏材料, 采用模板法与原位还原法制备了 PtAu 双金属纳米粒子修饰的三维有序介孔 SnO_2 复合材料。材料表征显示其具有高度有序介孔结构、金红石晶体相以及均匀分散的 PtAu 纳米粒子。在 300 °C 工作温度下, 该材料对 100 ppm 丙酮响应值高达 192.3, 检测限低至 77 ppb, 响应与恢复时间为 30 s/9 s, 且在宽湿度范围内表现出良好的稳定性与抗干扰能力。性能提升主要归因于三维有序介孔结构提供的高比表面积与快速气体扩散通道, 以及 PtAu 纳米粒子的协同催化与电子敏化作用, 二者共同促进了丙酮的吸附活化和表面反应动力学, 在糖尿病呼气检测中表现出重要应用潜力。

关键词: 二氧化锡; 气体传感器; 丙酮

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号:

金属氧化物半导体 (MOS) 气体传感器以其快速响应、工艺简便、易于集成及成本优势, 在环境监测、工业安全与医疗诊断等领域展现出广泛的应用潜力^[1,2]。基于该技术的呼气分析为糖尿病等代谢性疾病的无创诊断提供了新策略^[3-5]。呼气中的丙酮作为关键生物标志物, 其浓度与血糖水平呈显著相关性: 糖尿病患者呼气丙酮浓度通常高于 1.8 ppm, 而健康人群浓度范围为 0.3 ~ 0.9 ppm^[6,7]。因此, 实现丙酮的高灵敏度、高选择性检测对推进疾病早期筛查与诊断具有重要意义。

二氧化锡 (SnO_2) 作为一种典型的 n 型宽禁带半导体, 是常用的丙酮气体传感材料^[8,9]。然而, 传统 SnO_2 基气敏材料存在灵敏度不高、选择性不足、工作温度偏高及抗湿性较差等问题, 主要归因于其有限的比表面积、滞缓的气体扩散路径、活性位点暴露不充分以及表面电子转移效率低。近年来, 构建有序介孔结构和引入贵金属修饰已成为提升 MOS 气敏性能的关键策略^[10-14]。三维有序介孔材料 (3DOM) 凭借其高度有序的孔道网络、可调孔径、高比表面积以及优异的传质与电荷传导能力, 能显著促进气体分子的吸附、扩散与表面反应过程^[15-17]。同时, 负载铂 (Pt)、金 (Au) 等贵金属纳米粒子可通过电子敏化与催化协同效应, 降低气体分子反应活化能, 从而有效提升材料的灵敏度与选择性^[18-20]。

目前, SnO_2 基气敏材料的改性研究虽取得进展, 但

如何协同有序介孔结构与双金属协同, 实现对材料结构与表面化学性质的双重调控, 以进一步提升其对丙酮的传感性能, 仍需深入探索。尤其在呼气检测场景中, 面临低浓度丙酮 (ppb 级别)、多气体共存以及高湿度干扰等复杂条件, 开发兼具高响应、快速响应、低检测限与强抗湿性的材料体系, 是实现糖尿病无创诊断实用化的关键挑战。

基于此, 本研究在前期 PtAu 修饰 SnO_2 纳米球的工作基础上^[21], 引入三维有序介孔结构, 设计并制备了 PtAu 双金属纳米粒子修饰的三维有序介孔 SnO_2 复合材料 (PtAu/3DOM SnO_2)。通过模板法与原位还原工艺, 系统研究了材料的形貌结构、表面化学态及其对丙酮的气敏性能, 阐明了有序介孔结构与 PtAu 双金属修饰的协同增强机制, 并结合分子筛防潮层的构筑, 显著提升了材料在高湿环境下的稳定性。本研究旨在构建一种适用于呼气丙酮检测的高性能气敏材料, 为推动其在糖尿病早期筛查与无创诊断中的应用提供实验依据与理论参考。

1 实验部分

1.1 化学试剂: 本实验所使用化学试剂均为分析纯, 未经进一步纯化直接使用。具体包括, 四氯化锡 (SnCl_4 , 99%)、氯铂酸 (H_2PtCl_6 , 水溶液中铂含量为 8%)、氯

收到初稿日期:

基金项目: 北京市科学技术研究院改革与发展专项 (项目号 26CB009-04; 25ZL009-03; 24CB009-02)

作者简介: 朱小锋, 男, 1981 年生, 浙江大学博士研究生在读, 北京市科学技术研究院研究员, 北京 100089, 电话: 010-68487578,

E-mail: zxf_402@163.com

金酸(HAuCl_4 , 98%, 金含量 47.8%)、抗坏血酸($\geq 99.0\%$)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 购自安徽泽升科技有限公司。10 wt% 聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 微球乳液 (直径 100 nm) 购自上海研溯科技有限公司。实验全程使用蒸馏水, 以保证实验条件的精确性与可重复性。

1.2 材料表征: 采用 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD, 日本理学 D/MAX-2600 型) 分析样品的晶体结构与物相组成, 使用 Cu-K α 辐射源 (λ 为 1.54056 Å), 工作电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ (2θ), 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha 型) 分析样品的表面元素组成、化学态及电子结构, 以 Al K α 射线 (1486.6 eV) 为激发源, 通过能量 50 eV, 光斑尺寸 400 μm 。结合能 (BEs) 以样品表面不定形碳的 C 1s 峰 (284.6 eV) 进行校正, 数据通过 Advantage 5.9931 软件进行处理。样品的微观结构与元素分布通过场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 及其配备的能量色散 X 射线光谱仪 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS, 加速电压 15 kV) 进行表征。

1.3 3DOM SnO_2 的制备: 采用胶体晶体模板法制备 3DOM SnO_2 , 其合成过程如图 1 所示, 主要包括胶体晶体模板的构筑及其后续模板化转化两个步骤。首先, 通过原位溶剂蒸发法构建 PS 蛋白石晶体模板。将 10 wt% 的 PS 乳液 (微球直径 100 nm) 用去离子水与乙醇的等体积混合液稀释至 2.5 wt%, 取 400 μL 均匀涂覆于洁净载玻片上, 于 65°C 干燥, 使 PS 微球自组装形成有序模板。随后进行模板化合成。将 350 μL SnCl_4 溶于 30 mL 去离子水与乙醇的等体积混合溶液中, 搅拌均匀制得前驱液。取 110 μL 前驱液滴加至上述 PS 模板表面, 依靠毛细作用使其充分填充模板孔隙。所得样品于室温干燥 24 h, 随后置于马弗炉中, 以 $1^\circ/\text{min}$ 升温至 500°C 并煅烧 3 h。煅烧过程中 PS 模板被完全去除, 同时 SnCl_4 发生分解反应, 最终获得具有三维有序介孔结构的 SnO_2 材料 (3DOM SnO_2)。

1.4 PtAu 双金属修饰 3DOM SnO_2 的制备: 如图 1 所示, 以 1.3 制备的 3DOM SnO_2 为基底, 采用抗坏血酸为还原剂, 通过原位还原法负载 PtAu 双金属纳米粒子。具体步骤为: 将 0.1 g 3DOM SnO_2 分散于 10 mL 蒸馏水中并超声 10 min, 依次加入 230 μL 20 mM H_2PtCl_6 溶液与 130 μL 20 mM HAuCl_4 溶液, 持续搅拌。静置数分钟后, 加入 1 mL 0.1 M 抗坏血酸溶液, 于 60°C 磁力搅拌反应 5 h, 使 PtAu 纳米粒子均匀生长于 3DOM SnO_2 表面。反应结束后离心收集产物, 经蒸馏水多次洗涤去除残留物, 于 60°C 鼓风干燥 12 h, 最终制得 PtAu 双金属修饰的

3DOM SnO_2 样品 (PtAu/3DOM SnO_2)。

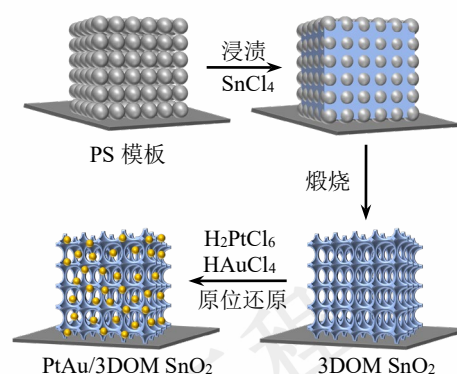


图 1 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的合成过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the synthesis process for 3DOM SnO_2 and PtAu/3DOM SnO_2

1.5 气敏性能测试: 将所制备气敏材料与去离子水在玛瑙研钵中研磨成均匀的浆料, 用毛刷涂覆于带有铂导电线及金电极的陶瓷管表面, 于 180°C 干燥 24 h 形成稳定的敏感膜。随后焊接至基座并插入镍铬加热丝, 制成气敏元件。气敏元件在气敏老化台上于 300°C 下持续老化 3 天, 以增强敏感膜的机械强度和稳定性。

采用 WS-30B 气敏元件测试系统 (郑州炜盛电子科技有限公司) 对所制备气敏元件的综合性能进行评估。通过调节加热电压来确定气敏元件最佳气敏性能时的工作温度, 并利用稳态气体分布法进行气敏性能测试: 将目标气体通过微量进样器注入 18 L 密封腔室, 经搅拌确保气体均匀分布。为精确控制实验中目标气体的浓度, 使用公式(1)来计算从目标液体中获得的目标气体量^[22]。

$$V_x = \frac{V \times C \times M}{22.4 \times d \times p} \times 10^{-9} \times \frac{273 + T_r}{273 + T_b} \quad (1)$$

式中 V_x (μL) 为液体体积, V (mL) 为密封腔室体积, C (ppm) 为液体-蒸汽浓度, M (g) 为液体分子量, d (g/cm^3) 为液体比重, p 为液体纯度, T_b ($^\circ\text{C}$) 为试验箱温度, T_r ($^\circ\text{C}$) 为室温。

本研究中, 气敏元件的响应特性 (S) 通过不同气体条件下元件电阻的比值来表征, 如公式(2)所示, 其中 R_g 和 R_a 分别代表目标气体环境下和空气中气敏元件的电阻。空气的室温相对湿度 (RH) 约为 20%。响应时间定义为气敏元件从初始电阻变化到达到总电阻变化 90% 所需的时间; 而恢复时间则是指气敏元件从最大电阻变化恢复到初始电阻 90% 所需的时间。即

$$S = R_a / R_g \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的微观形貌与晶体

结构

采用 SEM 对 PtAu 双金属纳米粒子修饰前后 3DOM SnO_2 进行形貌与结构表征, 并结合 EDS 分析其元素组成与分布。如图 2(a-b) 所示, 未修饰 PtAu 双金属的 3DOM SnO_2 呈现出高度有序的三维介孔结构, 孔径均匀分布在 70 ~ 80 nm 范围内, 类蛋白石有序排列赋予材料高比表面积和良好的气体扩散通道, 有利于气体吸附与传输。图 2(c-d) 显示, 经 PtAu 双金属纳米粒子修饰后的 3DOM SnO_2 (PtAu/3DOM SnO_2) 材料表面可明显观察到附着的纳米粒子, 其形成源于 PtAu 双金属前驱体在还原过程中的成核与生长过程, 该结构变化可影响材料表面粗糙度及活性位点分布。为进一步确认 PtAu 双金属纳米粒子的负载状态, 进行 EDS 面扫分析。图 2(e-g) 显示 Pt 和 Au 元素在 3DOM SnO_2 表面均匀分布, 表明在修饰过程中 PtAu 双金属纳米粒子基底材料 3DOM SnO_2 上负载良好。这种均匀的分散状态有助于充分发挥 Pt 和 Au 之间的协同效应, 提升材料在催化反应过程中的性能。图 2h 为 PtAu/3DOM SnO_2 样品的 EDS 谱图, 谱图中可见清晰的 Pt 与 Au 的特征峰, 进一步证实 Pt 和 Au 成功负载至 3DOM SnO_2 表面, 且其含量非常低。以上结果表明, 通过原位还原法实现了 PtAu 双金属纳米粒子在 3DOM SnO_2 表面的均匀负载, 为其气敏性能研究奠定了有力的材料基础。

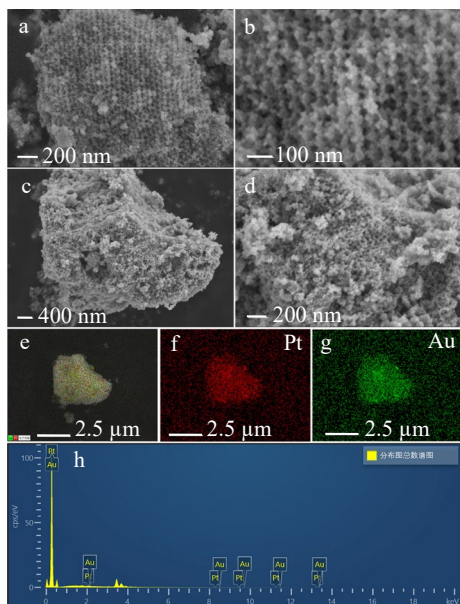


图 2 (a-b) 3DOM SnO_2 和 (c-d) PtAu/3DOM SnO_2 的 SEM 图像; (e-g) PtAu/3DOM SnO_2 元素映射图; (h) PtAu/3DOM SnO_2 的 EDS 谱。

Fig.2 SEM images of (a-b) 3DOM SnO_2 and (c-d) PtAu/3DOM SnO_2 . (e-g) elemental mapping images of PtAu/3DOM SnO_2 . (h) EDS spectrum of PtAu/3DOM SnO_2 .

图 3 为 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的 XRD 图谱。如图所示, 两种样品均呈现出明显且尖锐的衍射峰,

其精准对应于金红石结构 SnO_2 的多个特征晶面, 具体包括 (110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(002)、(310)、(112)、(301)、(202) 和 (321) 晶面的布拉格反射, 与标准卡片 (JCPDS 88-0287) 所记载的数据高度吻合, 表明所合成的 3DOM SnO_2 材料具有结晶性良好、纯度高的金红石型晶体结构。在 PtAu/3DOM SnO_2 样品的 XRD 图谱中, 未观察到金属纳米粒子 (Pt 或 Au) 的特征衍射峰。这主要归因于 PtAu 纳米粒子在 PtAu/3DOM SnO_2 样品中的含量极低, 其浓度低于 XRD 仪器的检测限。此前相关研究也表明, 当金属纳米粒子含量处于极低水平时, 难以在 XRD 图谱中呈现明显的衍射信号。此外, 三维有序介孔结构并未对 SnO_2 的晶体衍射行为产生明显干扰, 说明材料的有序介孔结构与晶体结构在 XRD 表征尺度下具有较好的独立性, 也反映了材料在具有复杂孔结构时仍能保持晶体结构的稳定性。

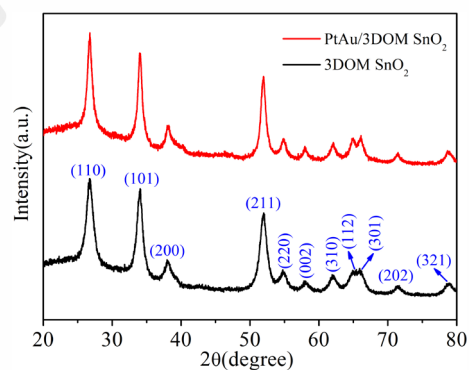


图 3 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD images of 3DOM SnO_2 and PtAu/3DOM SnO_2

通过 XPS 对 Pt、Au 修饰的 3DOM SnO_2 的表面化学态及组成进行分析。图 4 展示了 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的 XPS 全谱, 其中可见 Sn、O 以及 Pt、Au 的特征峰, 可明确证实 Pt 和 Au 已成功负载于 3DOM SnO_2 表面。

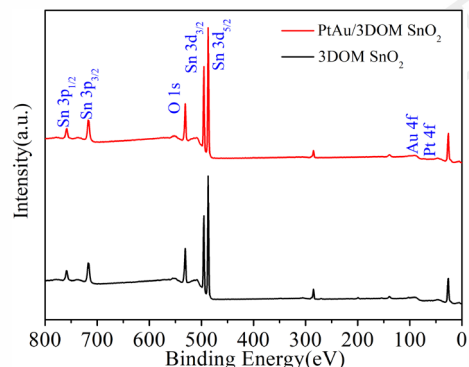


图 4 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的 XPS 全谱

Fig.4 XPS survey spectra of 3DOM SnO_2 and PtAu/3DOM SnO_2

对比图 5a 中 3DOM SnO_2 和 PtAu/3DOM SnO_2 的 Sn 3d 高分辨 XPS 谱图可知, 二者均呈现 Sn 3d_{3/2} 和 Sn 3d_{5/2} 双峰。其中, 3DOM SnO_2 中 Sn 3d_{3/2} 和 Sn 3d_{5/2} 两个峰的

结合能分别为 495.48 eV 和 487.07 eV, 而 PtAu/3DOM SnO₂ 中 Sn 3d_{3/2} 和 Sn 3d_{5/2} 两个峰分别位移至为 495.28 eV 和 486.9 eV, 即向低结合能方向发生明显偏移。该偏移表明 Pt 和 Au 纳米粒子与 3DOM SnO₂ 之间存在界面电子相互作用, 导致 3DOM SnO₂ 表面电子密度增加, Sn 3d 轨道电子屏蔽效应增强。此电子结构调控有利于增强材料表面对气体分子的吸附能力, 促进电子转移, 从而提升其气敏响应性能。

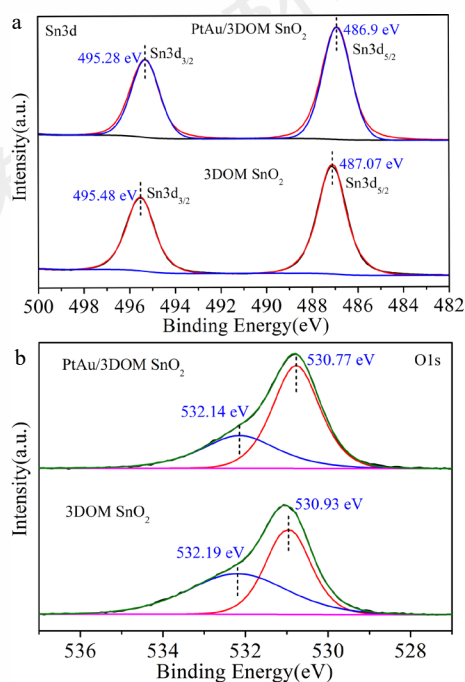


图 5 3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 的高分辨率 (a) Sn 3d 谱和 (b) O 1s 谱。

Fig.5 (a) Sn 3d and (b) O 1s XPS spectra of 3DOM SnO₂ and PtAu/3DOM SnO₂.

图 5b 为 3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图。该谱可通过两个峰进行拟合, 分别对应吸附氧物种 (如 O₂⁻ 和 O⁻, 位于较高结合能) 和晶格氧 (O²⁻, 位于较低结合能)。其中, 3DOM SnO₂ 中两个峰的结合能分别为 532.19 eV 和 530.93 eV, PtAu/3DOM SnO₂ 中两个峰的结合能则为 532.14 eV 和 530.77 eV, 均向低结合能方向轻微偏移。该偏移表明 Pt 和 Au 的引入改变了 3DOM SnO₂ 表面氧的化学环境, 影响了氧物种的吸附状态与能量分布。这种由双金属修饰引起的电子协同效应可调控材料对氧气的吸附与解离行为, 进而优化其气敏反应过程。

如图 6 所示, PtAu/3DOM SnO₂ 样品的 XPS 谱中可观察到 Pt 4f (Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2}) 和 Au 4f_{5/2} 的特征峰。其中, Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 两个特征峰的结合能分别是 70.77 eV 和 73.86 eV, Au 4f_{5/2} 特征峰的结合能是 87.38 eV, 均略低于相应纯金属标准值 (Pt 4f: 71.0 ~ 71.5 eV; Au

4f: 87.6 ~ 88.0 eV), 表明 Pt 和 Au 与 3DOM SnO₂ 之间存在电子相互作用, 导致金属表面电子密度增加。峰形宽化说明 Pt 和 Au 处于非均一的配位环境, 可能与 3DOM SnO₂ 表面的晶格氧、吸附氧及 Sn 原子形成配位键。这种界面电子转移与化学键合改变了材料表面的电子结构, 形成新的活性位点与电子传输通道, 从而增强了对气体分子的吸附与活化能力, 促进了气敏性能的提升。

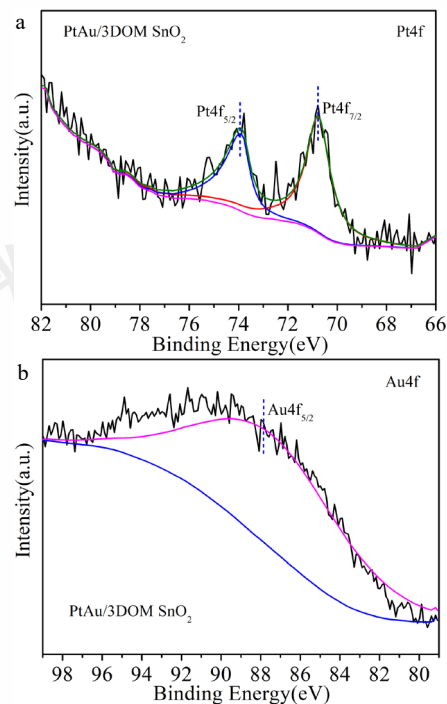


图 6 3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 的高分辨率 (a) Pt 4f 谱和 (b) Au 4f 谱。

Fig.6 (a) Pt 4f and (b) Au 4f XPS spectra of 3DOM SnO₂ and PtAu/3DOM SnO₂.

2.2 PtAu 修饰 3DOM SnO₂ 前后气敏性能的变化

依据 1.5 所述方法, 对 PtAu/3DOM SnO₂ 的气敏性能进行了系统测试。在 160 ~ 400 °C 温度范围内测试了 3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 对 100 ppm 丙酮的响应特性, 以确定其最佳工作温度。如图 7a 所示, 随着温度升高, 响应值先增加后下降, 这源于温度对表面反应与气体吸附-脱附过程的竞争影响。在升温初始阶段, 材料表面吸附的分子氧被激活, 生成更多活性氧物种 (O₂⁻ 和 O⁻), 增强了传感器对丙酮的响应; 但当温度超过一定值, 活性氧物种和丙酮分子显著脱附, 导致反应效率降低、响应减弱。这体现了吸附-反应-脱附的竞争平衡关系, 最佳工作温度即为两种竞争机制 (活性氧生成与脱附) 达到平衡的温度点。3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料均在 300 °C 达到最佳工作温度, 此时 PtAu/3DOM SnO₂ 对 100 ppm 丙酮的响应值 ($R_a/R_g = 192.3$) 显著高于未经双金属修饰的 3DOM SnO₂ ($R_a/R_g = 67.6$)。这一提升归因于 PtAu 纳米粒子的催化作用及双

金属协同效应,降低了表面反应能垒并提高了表面活性,同时凸显了三维有序介孔结构与贵金属修饰在提升材料气敏性能方面的协同优势。

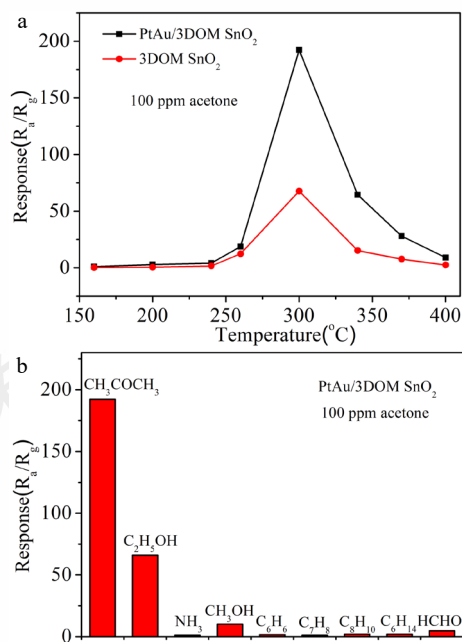


图 7 a. 3DOM SnO₂ 和 PtAu/3DOM SnO₂ 在不同温度下对 100 ppm 丙酮的响应情况; b. PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对 100 ppm 不同气体的选择性测试。

Fig.7 a. The response of 3DOM SnO₂ and PtAu/3DOM SnO₂ to 100 ppm acetone at different temperatures. b. Selectivity test of PtAu/3DOM SnO₂ toward 100 ppm different gases at 300 °C.

图 7b 展示了 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 最佳工作温度下对 100 ppm 丙酮 (CH₃COCH₃)、乙醇 (C₂H₅OH)、氨气 (NH₃)、甲醇 (CH₃OH)、苯 (C₆H₆)、甲苯 (C₇H₈)、二甲苯 (C₈H₁₀)、正己烷 (C₆H₁₄) 和甲醛 (HCHO) 等典型生物标志物及常见干扰气体的选择性情况。其中, NH₃ 与肾病诊断紧密相关, C₂H₅OH 常用于酒驾检测, C₇H₈ 与癌症的早期筛查存在关联, HCHO 则与心血管疾病的监测相关。实验表明, PtAu/3DOM SnO₂ 对丙酮具有优异选择性, 其响应值 ($R_a/R_g = 192.3$) 显著高于对其他气体的响应, 表明该材料对丙酮具有优异的选择性识别能力。这一优异性能得益于三维有序介孔结构的高比表面积与孔径筛选效应, 以及 PtAu 纳米粒子的催化协同作用, 共同促进了丙酮分子在气敏材料表面的优先吸附与高效反应, 而其他气体响应较弱。该结果显示了 PtAu/3DOM SnO₂ 在复杂气体环境中对丙酮的高特异性检测潜力, 为其在疾病无创诊断中的应用奠定了基础。

图 8a 和 8b 展示了在最佳工作温度 300 °C 下, PtAu/3DOM SnO₂ 对不同浓度丙酮 (0.084 ~ 200 ppm) 的动态响应曲线。随着丙酮浓度升高, 响应值显著增强, 表明材料在较宽浓度范围内对丙酮具备连续检测的能

力。进一步分析数据发现, 响应值与丙酮浓度之间呈现优异的线性相关性 ($R^2 = 0.9996$, $y = 1.884x + 3.349$, 如图 8c), 说明可通过线性拟合实现丙酮浓度的准确、便捷测定。值得注意的是, 在低至 84 ppb 的痕量丙酮浓度下, 材料仍表现出明显高于测量噪声水平响应 (响应值为 1.72, 300 °C), 其瞬态响应曲线如图 9 所示, 进一步证实了 PtAu/3DOM SnO₂ 的高灵敏度与良好的抗干扰性能。

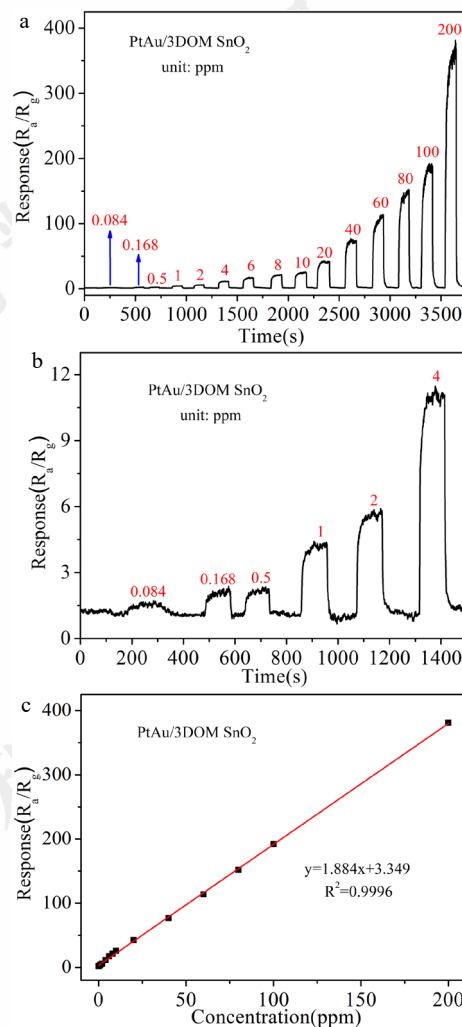


图 8 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对不同浓度丙酮 (84 ppb-200 ppm) 的动态响应曲线 (a 和 b) 及线性响应 (c)。

Fig.8 Dynamic response curves (a and b) and linear response (c) of PtAu/3DOM SnO₂ to acetone at different concentrations (0.084 ~ 200 ppm) at 300 °C.

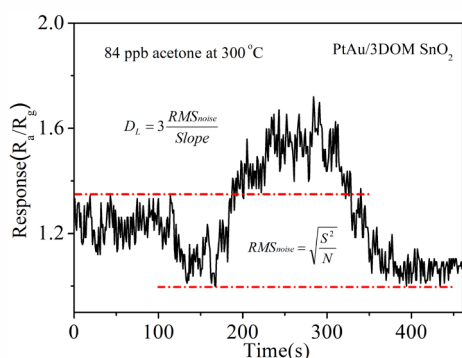


图 9 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对 84 ppb 丙酮的瞬态响应

Fig.9 Transient response of PtAu/3DOM SnO₂ to 84 ppb acetone at 300 °C.

检测限 (D_L) 是评价气敏材料对低浓度气体检测能力的重要指标。在评估 PtAu/3DOM SnO₂ 对丙酮的检测限时, 采用了严谨的实验和计算方法, 如方程(3)和(4)。

$$RMS_{noise} = \sqrt{\frac{S^2}{N}} \quad (3)$$

$$D_L = 3 \frac{RMS_{noise}}{Slope} \quad (4)$$

在气敏材料暴露于丙酮之前, 取连续 10 个数据点的平均值, 并根据方程(3)计算出均方根偏差为 0.0484, 其反映了气敏材料在无目标气体时的噪声水平。依据方程(4), $D_L = 3 \times 0.0484 / 1.884 = 0.077$ ppm (77 ppb)。该计算结果与实测数据吻合良好, 表明计算方法准确可靠。该检测限显著低于糖尿病呼气丙酮的诊断阈值, 证明 PtAu/3DOM SnO₂ 具备对痕量丙酮的高灵敏度检测能力, 能够满足呼气丙酮精准分析的实际需求。

响应/恢复时间是评价气敏材料动态性能的重要指标。在 300 °C 工作温度下, PtAu/3DOM SnO₂ 对 1 ppm 丙酮的响应时间和恢复时间分别为 30 秒和 9 秒, 如图 10 所示, 表现出快速的响应-恢复特性。这一优异表现主要归因于 PtAu 的催化作用促进了界面电荷转移并降低了材料与丙酮气体相互作用的反应能垒, 从而显著缩短了响应和恢复时间。

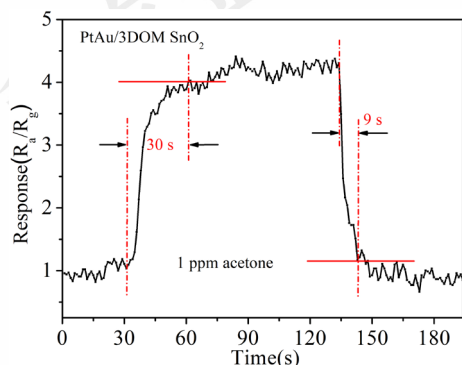


图 10 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对 1 ppm 丙酮的响应/恢复时间。

Fig.10 Response/recovery time of PtAu/3DOM SnO₂ to 1 ppm acetone at 300 °C.

为进一步评估 PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料的实用性与长期稳定性, 在 300 °C 工作温度和 1 ppm 丙酮环境中, 对 PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料进行了长达 21 次的循环测试和为期 30 天的持续监测。如图 11 所示, 气敏材料的响应值在多次循环测试中始终保持稳定, 且每次测试后均可恢复至初始状态。表明该气敏材料具备良好的重复性与可逆性。如图 12 所示, 30 天后气敏材料对丙酮的响应值仍基本保持在初始响应水平, 且在整个监测期间波动幅度较小。这一结果有力地表明该气敏材料具备良好的长期稳定性。该性能归因于三维有序介孔结构所提供的稳定气体吸附-脱附平台, 以及 PtAu 对材料表面化学状态的协同稳定作用。

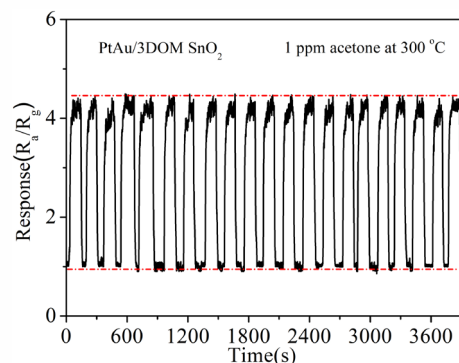


图 11 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对 1 ppm 丙酮的重复性测试。

Fig.11 Repeatability test of PtAu/3DOM SnO₂ to 1 ppm acetone at 300 °C.

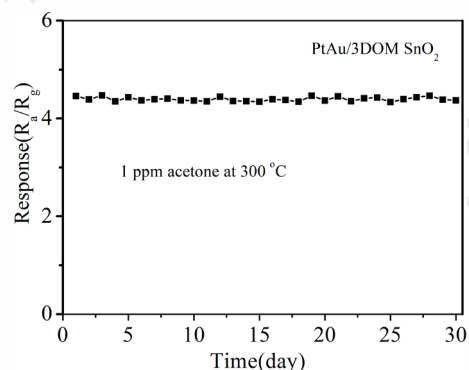


图 12 PtAu/3DOM SnO₂ 在 300 °C 下对 1 ppm 丙酮的 30 天稳定性测试。

Fig.12 The 30-day stability test of PtAu/3DOM SnO₂ for 1 ppm acetone at 300 °C.

在实际应用中, 湿度是影响气敏材料性能的关键因素, 尤其在呼气检测等高湿度环境中。MOS 基气敏材料对湿度较为敏感, 高相对湿度 (RH%) 条件下往往导致其性能下降。为提高气敏材料的湿度适应性, 本研究在

PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料表面覆盖 SBA-15 分子筛作为防潮层。SBA-15 是一种典型的介孔二氧化硅分子筛,具有垂直贯通的介孔结构,其孔径范围为 6~13 nm,远大于丙酮分子直径(0.469 nm),因此允许丙酮分子能够自由通过分子筛孔道并与气敏材料接触。此外,SBA-15 已被证实是一种高效的干燥剂。在高温工作条件下,介孔二氧化硅无定形孔壁表面的硅氧烷键(Si-O-Si)会与水分子发生作用,发生水解反应生成硅羟基(Si-OH);而在干燥环境中,硅羟基又能重新缩合为硅氧烷键(图 13)。这种独特的可逆特性使 SBA-15 分子筛能有效吸附水分子,起到湿度过滤作用,减少了水分子与敏感层表面的竞争吸附,间接有利于丙酮的快速响应。

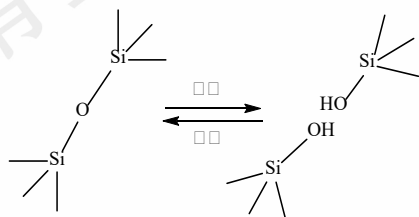


图 13 分子筛水解和脱水过程的示意图

Fig.13 Schematic diagram of the molecular sieve hydrolysis and dehydration processes

从性能表现来看,如图 14 所示,未覆盖 SBA-15 分子筛防潮层时,PtAu/3DOM SnO₂ 的响应值随湿度升高(20%~95%)逐渐下降。这主要是由于随着湿度的增加,水分子竞争吸附占据气敏材料的活性表面,阻碍了氧和丙酮的化学吸附过程,进而削弱了材料与丙酮之间的相互作用,最终使传感性能下降。而在覆盖 SBA-15 防潮层后,相同湿度变化范围内响应值仅出现轻微波动,且不影响其响应恢复速度。表明该防潮层能显著抑制湿度干扰,提升气敏材料在高湿环境下的稳定性与可靠性,为其在呼气检测等实际场景中的应用提供了重要保障。

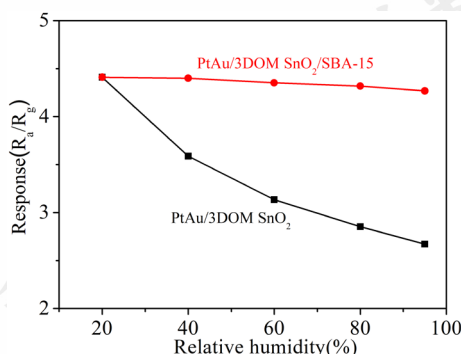


图 14 PtAu/3DOM SnO₂ 在覆盖 SBA-15 分子筛作为防潮层前后在不同相对湿度条件下对 1 ppm 丙酮的响应 (300 °C)。

Fig.14 Response of PtAu/3DOM SnO₂ to 1 ppm acetone under different relative humidity conditions (300 °C) before and after coating with SBA-15 molecular sieve as a moisture barrier layer.

2.3 三维有序介孔结构和 PtAu 修饰对 SnO₂ 的气敏增强机理

PtAu 修饰 3DOM SnO₂ 所展现出的气敏增强机理,与 SnO₂ 自身的半导体特性、SnO₂ 的三维有序介孔结构以及 PtAu 纳米粒子的催化作用紧密相关。SnO₂ 作为一种典型的 n 型半导体材料,其气体传感机制遵循表面电阻控制模型(如图 15)。在该模型中,SnO₂ 的电阻变化与脱附和吸附过程中化学吸附氧(O⁻、O₂⁻或 O₂²⁻)^[23]的含量及类型密切相关。通常情况下,当 SnO₂ 在适宜温度下与空气接触时,空气中的氧分子会吸附在其表面。这些被吸附的氧分子从 SnO₂ 的导带中捕获电子,形成化学吸附的氧离子,SnO₂ 中载流子(电子)浓度降低,进而使其电阻增大。而当 SnO₂ 遇到丙酮时,反应性的氧离子会与丙酮气体分子发生相互作用,将电子释放回 SnO₂ 的导带中,使得 SnO₂ 的电阻值降低,这一过程如图 15 及表面反应方程式(5):

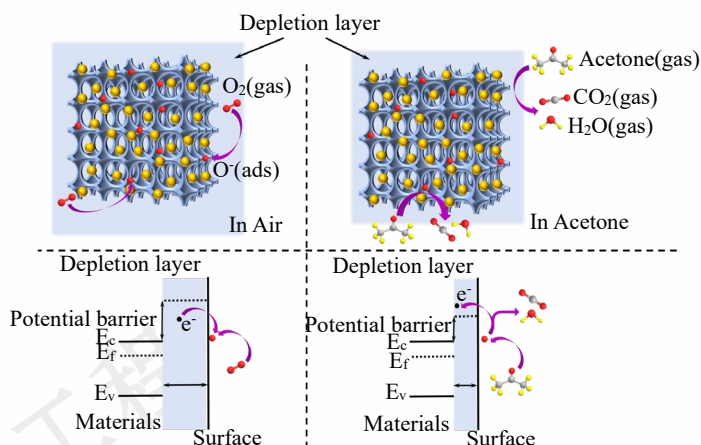
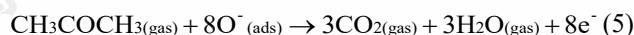


图 15 PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料的响应机理。上图是示意图,下图是能带图。

Fig.15 Sensing mechanism of the PtAu/3DOM SnO₂. The upper part is a schematic diagram, and the lower part is an energy band diagram.

从气敏性能角度来看,SnO₂ 的三维有序介孔结构具有显著优势,其更大的比表面积提供了丰富的气体吸附位点,有利于丙酮分子与 SnO₂ 表面充分接触并发生反应,使得气敏材料即使在低浓度丙酮环境下,也能捕捉到足够数量的丙酮分子并产生可检测的信号变化,从而降低检测限。同时,其有序贯通孔道结构有利于气体分子的快速扩散和脱附,使气体能够迅速到达材料内部的所有活性位点,并且在停止通入丙酮气体后,气体分子也能快速从孔道中脱附出来,从而显著缩短响应和恢复时间。再者,孔道结构对不同尺寸气体分子具有筛选作用,增强了材料对丙酮的选择性。此外,3DOM 结构还具有优异的稳定性。其完整孔道结构在长期使用中能够

保持形态稳定,确保了气体传输通道的持续性。在循环测试中,稳定的孔道结构保证了气体分子扩散、吸附路径的一致性,使气敏材料在多次重复测试中表现出良好的重复性和长期稳定性。

PtAu 纳米粒子作为协同化学敏化剂进一步增强了材料的气敏性能。PtAu 纳米粒子具有优异的催化活性,通过高效的氧解离催化,促进大量活性氧物种的生成与溢出,使 SnO₂ 表面形成更厚的电子耗尽层,从而提升本底电阻与响应灵敏度。Pt 和 Au 自身优异的导电性和富电子特性,可有效降低丙酮氧化反应的活化能垒,加速丙酮分子与气敏材料表面氧物种的反应效率,这种催化作用在热力学上为反应创造了更有利的条件。同时,PtAu 纳米粒子的引入改变了 SnO₂ 的电子结构并激活晶格,与其形成的异质结降低了载流子转移势垒,优化了界面电荷传输。这种双金属协同效应不仅降低了丙酮氧化的活化能,增强了选择性,还提高了响应速度、稳定性和对低浓度报导体的检测能力,使该材料在疾病无创诊断领域具有重要应用潜力。

3 总结

本研究采用模板法与原位还原法成功制备了 PtAu/3DOM SnO₂。该气敏材料具有有序介孔结构(孔径 70-80 nm),金红石相 SnO₂ 表面均匀分散着 PtAu 纳米粒子,且 XPS 证实其间存在电子转移与界面相互作用。气敏性能方面,该气敏材料在 300 °C 最佳工作温度下对 100 ppm 丙酮的响应值(R_a/R_g)高达 192.3,远优于未修饰的 3DOM SnO₂($R_a/R_g=67.6$)。其对丙酮的选择性优异,检测限低至 77 ppb,在宽浓度范围内线性良好($R^2=0.9996$)。同时,响应/恢复速度快(1 ppm 下响应/恢复时间为 30 秒/9 秒),循环稳定性出色。所添加的 SBA-15 分子筛防潮层有效抑制了湿度干扰,在 20%~95% 相对湿度范围内响应值波动轻微,展现出优异的抗湿性与环境适应性。性能增强机制主要源于三维有序介孔结构提供的高比表面积与高效气体扩散通道,以及 PtAu 纳米粒子的协同催化与电子敏化作用。二者共同促进了丙酮的吸附、活化与反应动力学。综上所述,本研究开发的 PtAu/3DOM SnO₂ 气敏材料在灵敏度、选择性、响应速度及环境稳定性等方面表现突出,具备作为呼气丙酮检测传感平台的潜力,为糖尿病的无创诊断提供了可行的解决方案。

参考文献 References

- [1] Janine Walker, Priyanka Karnati, Sheikh A. Akbar *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2022,355:131242.
- [2] Ma Shuai, Xu Jingyong. *J. Mater. Chem. A*[J],2023,11:23742.
- [3] Mizaj Shabil Sha, Muni Raj Maurya, Sadiyah Shafath *et al. ACS Omega*[J],2022,7(5):4257.
- [4] Wei Shiyu, Li Zhe, Murugappan Krishnan *et al. Adv. Sci.*[J],2024,11(19): 2309481.
- [5] Luo Qin, Liu Rongyue, Li Yilin *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,439:137854.
- [6] Li Feihu, Jing Junjie, Li Jinkun *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2024,400:134887.
- [7] Naader Alizadeh, Hoda Jamalabadi, Farnaz Tavoli *et al. IEEE Sensors Journal*[J],2020,20(1):5.
- [8] Wang Huaping, Ma Jianmin, Zhang Jun *et al. J. Phys.: Condens. Matter*[J],2021,33:303001.
- [9] Yoshitake Masuda. *Sens. Actuators B Chem.*[J],2022,364:131876.
- [10] Sun Dan, Tang Xiaonian, Li Shuo *et al. J. Phys. Chem. C*[J],2021,125(20):11107.
- [11] Liu Hang, Zhao Ying, Liu Yaoda *et al. Chem. Commun.*[J],2023,59:2931.
- [12] Li Gaojie, Li Xueyang, Zhang Linqi *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,435:137652.
- [13] Yang Xuanyu, Shen Sumei, Yue Lijuan *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,441:138055.
- [14] Deb Moumita, Lu Chia-Jung, Zan Hsiao-Wen *et al. ACS Sens.*[J],2024,9(9):4568.
- [15] Lei Biao, Zhang Hongwen, Liu Weiwei *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2024,401:134907.
- [16] Chen Ke, Zhou Yue, Jin Rongrong *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2022,350:130807.
- [17] Zhu Li-Yuan, Yuan Kai-Ping, Yang Jia-He *et al. Microsyst. Nanoeng.*[J],2020,6,30.
- [18] Jing Junjie, Li Jinkun, Xue Qing *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,431:137462.
- [19] Qin Yuxiang, Zhang Yizhe, Lei Jing *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,428:137239.
- [20] Zhang Yanlin, Zhang Zheng, Luo Yuanyuan *et al. Sens. Actuators B Chem.*[J],2025,440:137845.
- [21] Zhu xiaofeng, Li Yongzhen, Guo ruihua *et al. Nanomaterials*[J],2023,13(21):2880.
- [22] Chen Zaiping, Liu Wei, Si Xiaohui *et al. Nanoscale*[J],2023,15:17206.
- [23] Wang Chunshui, Wu Haiyan, Jiao Cheng, *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J],2024,53(06):1536.

Synthesis and Acetone Sensing Performance of Three-dimensional Ordered Mesoporous SnO₂ Loaded with Bimetallic PtAu

Zhu Xiaofeng^{1,2,3}, Guo Ruihua^{2,3}, Li Yongzhen^{2,3}, Dong Lihua^{2,3}, Yang Hui¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(2.Institute for Smart Ageing, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, China)

(3.Beijing Key Laboratory of AgeTech and Health Engineering, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, China)

Abstract: Acetone is a key biomarker for early screening and non-invasive diagnosis of diabetes. This study aimed to develop high-performance gas-sensitive materials suitable for breath acetone detection. PtAu bimetallic-modified three-dimensional ordered mesoporous SnO₂ composite material (PtAu/3DOM SnO₂) was prepared using a template method combined with an in-situ reduction process. The results of material characterization revealed a highly ordered mesoporous structure, a rutile crystal phase, and uniformly dispersed PtAu nanoparticles. At an operating temperature of 300 °C, the material exhibited a high response value of 192.3 to 100 ppm acetone, a low detection limit of 77 ppb, response and recovery times of 30 s and 9 s, respectively, and demonstrated good stability and anti-interference capability over a wide humidity range. The performance enhancement is primarily attributed to the high specific surface area and rapid gas diffusion channels provided by the three-dimensional ordered mesoporous structure, as well as the synergistic catalytic and electronic sensitization effects of the PtAu nanoparticles. Together, these factors promote the adsorption, activation, and surface reaction kinetics of acetone, showing significant application potential in diabetes breath detection. .

Key words: SnO₂; gas sensors; acetone

Corresponding author: Guo Ruihua, Ph. D., Associate Professor, Institute for Smart Ageing, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, P. R. China, Tel: 0086-10-68487578, E-mail: guoruihua1988@163.com. Yang Hui, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, E-mail: yanghui@zju.edu.cn.