

# SnO<sub>2</sub> 微结构的水热可控制备及其 氢气气敏特性研究

王璇<sup>1</sup>, 张海<sup>2</sup>, 牛曙<sup>1</sup>, 陈青松<sup>1</sup>, 李国栋<sup>1</sup>, 吴启瑞<sup>3\*</sup>

(1. 国网山西省电力有限公司电力科学研究院, 山西 太原 030001;

2. 国网山西省电力有限公司, 山西 太原 030001;

3. 国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司, 湖北 武汉 430206)

**摘要:** 电力变压器油中溶解气体的在线监测对于早期故障诊断至关重要。合成了不同水热时间下的 SnO<sub>2</sub> 纳米材料, 适中的水热时间(24 h)可获得结晶度高、形貌规整的纳米立方体结构, 同时显著提升了氧空位比例(71.91%)并优化了介孔结构。气敏测试结果显示, 在 200°C 最佳工作温度下, 优化后的 SnO<sub>2</sub> 传感器对 8.18×10<sup>-7</sup> mol/L H<sub>2</sub> 的响应值高达 28.1, 响应/恢复时间分别为 82.3 s/87.9 s, 并展现出优异的线性依赖关系(R<sup>2</sup>=0.9963)及长期稳定性(30 d 衰减<5%)。

**关键词:** 二氧化锡(SnO<sub>2</sub>); 传感器; 水热合成; 溶解气体氢气; 气敏性能

**中图分类号:** TP212.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2026)06-0189-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.030

## Hydrothermal controllable preparation of SnO<sub>2</sub> microstructure and its hydrogen gas sensing properties

WANG Xuan<sup>1</sup>, ZHANG Hai<sup>2</sup>, NIU Shu<sup>1</sup>, CHEN Qing-song<sup>1</sup>, LI Guo-dong<sup>1</sup>, WU Qi-rui<sup>3\*</sup>

(1. Research Institute of State Grid Shanxi Electric Power Co., Ltd., Taiyuan 030001, China;

2. State Grid Shanxi Electric Power Co., Ltd., Taiyuan 030001, China;

3. State Grid Institute of Electrical Engineering Wuhan Nari Co., Ltd., Wuhan 430206, China)

**Abstract:** The online detection of dissolved gases in power transformer oil is crucial for early fault diagnosis. SnO<sub>2</sub> nanomaterials under different hydrothermal times using the “hydrothermal calcination method” were successfully synthesized, a moderate hydrothermal time (24 h) can obtain high crystallinity and regular morphology nano cubic structures, while significantly increasing the oxygen vacancy ratio (71.91%) and optimizing the mesoporous structure. The gas sensing test results showed that at the optimal operating temperature of 200°C, the optimized SnO<sub>2</sub> sensor had a response value of up to 28.1 to 8.18 × 10<sup>-7</sup> mol/L H<sub>2</sub>, with response/recovery times of 82.3 s/87.9 s, and exhibited excellent linear dependence (R<sup>2</sup>=0.9963) and long-term stability (30 days decay<5%).

**Key words:** tin dioxide (SnO<sub>2</sub>); sensors; hydrothermal synthesis; dissolved hydrogen; gas sensitivity

电力装备在长期运行过程中,其核心绝缘介质—以变压器油为代表的液体绝缘系统,始终处于电气、热和机械等多重应力的耦合作用下。随着运行年限的增加,绝缘油及其配套固体绝缘结构不可避免地发生老化、裂解与劣化,导致分子链断裂并释放出多种特征气体,包括氢气(H<sub>2</sub>)、乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、一氧化碳(CO)及二氧化碳(CO<sub>2</sub>)等<sup>[1-2]</sup>。其中, H<sub>2</sub> 由于分子量小、扩散快、形成于多类故障场景且浓度水平对早期异常极为敏感,被普遍视为“指示性气体”。通过对这些溶解气体的定性与定量监测,工程师能够在设备尚未表现

出明显电气或机械异常时洞察潜在的隐患并进行趋势预判。因此,溶解气体分析(Dissolved Gas Analysis, DGA)已成为变压器状态评估与故障诊断的最核心手段之一。

然而,传统的溶解气体检测技术在工程实践中仍面临显著掣肘。气相色谱(Gas Chromatography, GC)凭借高分辨率和高精度,长期以来是行业标准方法,但其测试周期长、设备昂贵且依赖专业人员操作,难以满足电网对实时性与现场化的要求。红外光谱、质谱及激光光谱等新兴技术虽然在灵敏度和多组分检测上有所突破,但其系统复杂度、运行成本

收稿日期:2025-08-29;修回日期:2026-04-02

基金项目:国家电网有限公司科技项目(5500-202415130A-1-1-ZN)

作者简介:王璇(1987-),女,硕士,高级工程师,研究方向为电力设备油中气体检测及在线监测技术,wangxuansxdky@163.com;吴启瑞(1991-),男,博士,工程师,研究方向为半导体气敏材料,通讯联系人,d202080416@126.com。

与抗干扰能力仍存在不足<sup>[3-6]</sup>。特别是在实际运行环境中,设备可能位于高电磁干扰、高湿度或高温的恶劣工况下,将进一步削弱传统技术的适用性。对于需要长期在线、实时监控以及大规模推广的应用场景而言,依赖昂贵仪器与人工操作的检测体系显然不具备经济可行性。因此,亟需探索更为简洁、稳定、可集成的检测方法,以突破现有检测体系在响应速度、成本控制与工程化适应性上的瓶颈。

近年来,金属氧化物半导体(Metal-Oxide-Semiconductor, MOS)气体传感器逐渐成为研究热点。该类传感器依赖于目标气体分子与敏感材料表面吸附/脱附及氧化还原反应所引发的电导变化,具有结构简单、成本低廉、响应迅速和易于小型化集成等优点,高度契合电力装备溶解气体在线检测对“实时性”和“低成本”的双重需求。其中,二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )基敏感材料由于其宽禁带特性(3.6 eV)、高电子迁移率以及优异的化学惰性和热稳定性,表现出对多种气体的高灵敏度与可靠性<sup>[6-8]</sup>。 $\text{SnO}_2$ 晶格中丰富的氧空位和表面活性位点,使其在气体分子吸附和电荷转移方面表现突出;通过外延调控、掺杂修饰或形貌调节<sup>[9-13]</sup>,可进一步优化其比表面积、缺陷密度与电子输运特性,从而实现对 $\text{H}_2$ 等关键指示气体的高效识别。已有研究表明,合理构筑的 $\text{SnO}_2$ 纳米结构在 $\text{H}_2$ 检测中具有优异的响应值和快速恢复能力<sup>[9,11-12,14]</sup>,为溶解气体在线监测提供切实可行的技术路径。然而,当前 $\text{SnO}_2$ 结构调控研究虽已取得一定进展,但多参数协同调控(如水热时间、掺杂剂浓度等)与气敏性能的关联机制尚不清晰,导致调控策略缺乏普适性;同时,规模化制备过程中难以精准控制纳米材料的微结构(如氧空位浓度、孔径分布)一致性,限制了其在实际应用中的性能稳定性与产业化推广。

基于此,本文选择以“水热-煅烧法”成功制备多种具有不同微结构的 $\text{SnO}_2$ 纳米气敏材料,重点考察水热时间对材料晶体结构、显微结构与表面化学状态的影响规律。该方法具有工艺简便、可重复性强和规模化潜力等优势,能够有效获得结晶度高、形貌可控的纳米颗粒。本研究通过调节水热时间,不仅可改变晶粒尺寸与比表面积,还能调控材料中的氧空位浓度与孔隙结构,从而为气体分子的吸附与表面反应创造更多活性位点。本文旨在通过对不同水热时间下 $\text{SnO}_2$ 的物相、形貌、表面化学状态等微结构及关联气敏性能的系统研究,揭示工艺参数与气敏特性之间的内在联系,为实现电力设备油中溶

解气体的高灵敏、低成本、可在线监测提供理论依据与实验支持为发展新一代变压器智能监测技术奠定了材料基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

四氯化锡五水合物( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%)购自北京中科院化学试剂有限公司。无水乙醇(>99.7%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氢氧化钠均购自上海赛默飞世尔贸易有限公司。本实验中所用化学试剂均为分析纯,未经过进一步纯化。

本文采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)、德国蔡司 GeminiSEM300 型场发射扫描电镜(FESEM)、Thermo SCIENTIFIC K-ALPHA 型 X 射线光电子谱仪(XPS)、日本电子 JEM2100 型透射电镜(TEM)、Quantachrome NOVA-2000 型物理吸附仪(BET)来研究所制备样品的微结构。

### 1.2 样品制备

$\text{SnO}_2$ 的制备:称取 0.02 mol (7.02 g)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 去离子水中,搅拌至完全透明溶液。另取 1.40 g PVP 加入溶液,继续搅拌 30 min 以确保充分分散。随后缓慢滴加 6 mol/L NaOH 溶液调整溶液的 pH 为 8 至 10,并维持搅拌 1 h,形成均匀白色悬浊液。将所得溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬水热反应釜中,180℃反应 8 h,自然冷却至室温。所得沉淀经无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次后,于 60℃真空干燥箱中干燥 6 h,得到  $\text{SnO}_2$  前驱体粉末。最后,在马弗炉中 500℃煅烧 2 h,研磨备用,记为 W1。以此为基础,将水热时间分别调整为 12、24、36 h,所得样品依次记为 W2、W3、W4,用于比较不同水热时间对  $\text{SnO}_2$  材料结构与性能的影响。

### 1.3 气敏元件制备与气敏测试

本工作中气敏传感器的核心结构由电极组件与基座 2 部分构成。其中,电极组件具体包括正面的金插电极、背面的钎加热电极及用于信号传输的铂引脚丝,金插电极是叉指电极,叉指电极独特的指状交叉结构能显著增加电极与气敏材料的接触面积,更有利于气体分子与电极及气敏材料充分相互作用,从而有效提升气敏传感器对目标气体的敏感度和响应速度。首先,将准备的电极片稳固焊接于六脚底座之上;随后,依次将测量段的引脚丝焊接至相应的测量回路,加热引脚丝则焊接至加热回路,并剪除多余引脚丝,以预防可能的短路。接着,取适量制备好的气敏材料粉末置于玛瑙碾钵中,加入适量去

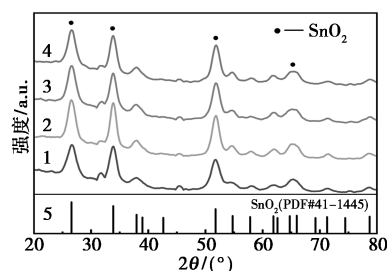
离子水,通过充分碾磨形成均匀细腻的浆料。然后,利用涂料笔将此浆料均匀涂覆于金插电极之上,并加盖管帽,以起到防尘、防爆及整体保护的作用。最后,将传感器置于烘箱中,以 60℃ 的温度干燥 15 min,确保气敏材料与电极片之间形成紧密而稳固的结合。

气敏测试环节则采用了北京艾立特科技有限公司研发的 CGS-4TP 型智能气敏分析系统,并结合 DGD-III 数字式动态配气系统进行精确控制。测试时,将制备好的气敏元件接入气敏测试系统,通过动态配气系统精确引入测试气体与干燥空气。传感器在干燥空气中的电阻记为  $R_a$ ,在待测气体中的电阻则记为  $R_g$ 。灵敏度( $R$ )定义为  $R_a$  与  $R_g$  的比值,即  $R=R_a/R_g$ 。此外,响应时间被定义为气敏元件从干燥空气切换至待测气体时,其电阻值变化达到最大变化量的 90%所需的时间;恢复时间则定义为气敏元件从待测气体切换回干燥空气时,其电阻值变化恢复至最大变化量的 90%所需的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征及分析

图 1 展示了不同水热时间(8、12、24、36 h)条件下制备的 SnO<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。可以观察到,所有样品在  $2\theta=26.6、33.9、37.9、51.8^\circ$  等位置均出现明显衍射峰,与标准 JCPDS 卡片(No. 41-1445)中四方金红石结构 SnO<sub>2</sub> 的(110)、(101)、(200)、(211)等晶面位置高度吻合,表明所得产物均为纯相 SnO<sub>2</sub>,且未检测到其他杂相或杂质峰,说明水热-煅烧工艺具有良好的相纯度控制能力。进一步对比可知,随着水热时间由 8 h 延长至 24 h,衍射峰逐渐变窄且峰强显著增强,反映出晶粒尺寸增大及结晶度提升的趋势。这一结果表明,延长水热时间有助于晶核的充分生长和晶体结构的有序化。然而,当水热时间进一步增加至 36 h 时,衍



1—W1, 8 h; 2—W2, 12 h; 3—W3, 24 h; 4—W4, 36 h;  
5—W5, SnO<sub>2</sub>(PDF#41-1445)

图 1 XRD 图

射峰虽更尖锐,但局部峰位出现轻微偏移,暗示晶格常数发生微小变化,可能与晶体长时间生长过程中应力积累或氧空位重排相关。通过谢乐公式计算得到的平均晶粒尺寸亦呈现出随反应时间延长而逐步增大的规律。综合来看,水热时间对 SnO<sub>2</sub> 的结晶行为具有显著调控作用,适中的水热时间(如 24 h)可兼顾良好的结晶度与稳定的晶体结构,为优化其气敏性能提供了结构基础。

图 2 展示了不同水热时间(8、12、24、36 h)条件下制备的 SnO<sub>2</sub> 样品的表面形貌演变规律。由图可见,水热时间对颗粒尺寸与形貌特征具有显著调控作用。当水热时间为 8 h 时,W1 主要由大量细小不规则的初级纳米颗粒组成,粒径分布较宽,并伴随明显团聚现象,说明此时晶体处于成核初期,生长时间不足。随着反应时间延长至 12 h,W2 部分较小颗粒发生溶解与再结晶,较大的晶粒优先生长,颗粒轮廓逐渐清晰,平均尺寸增大,团聚程度有所缓解,但颗粒形貌仍不规整。当水热时间达到 24 h 时,W3 样品形貌趋于均一化,主要呈现分散性良好的纳米立方体颗粒,边界清晰、棱角分明,说明晶体结构趋于稳定且结晶质量显著提升。进一步延长至 36 h,

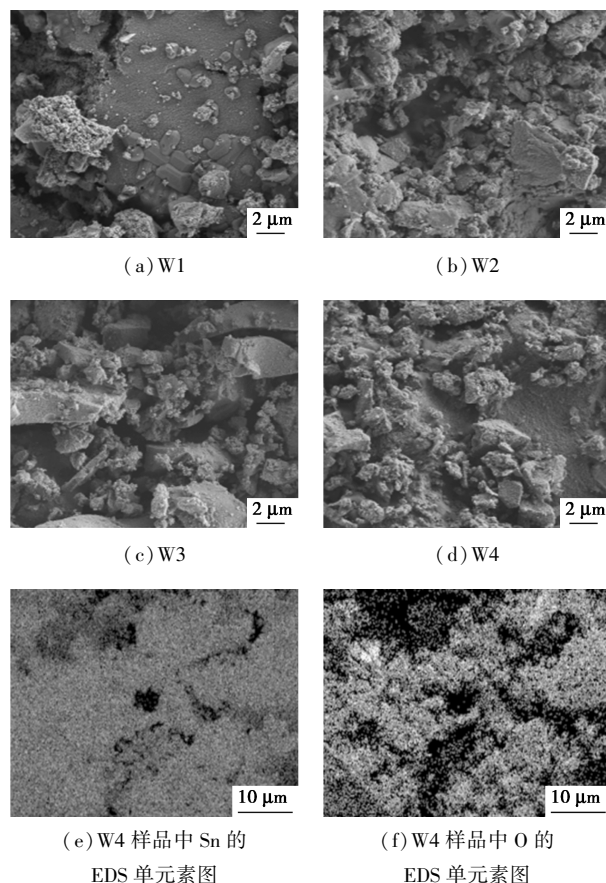


图 2 FESEM 和 EDS 图

则可观察到 W4 晶粒尺寸进一步增大,相邻颗粒间发生融合甚至烧结,形成较为致密的大颗粒或块状结构。该过程破坏了原有的精细纳米结构与多孔特征,导致比表面积明显降低,不利于气体在材料表面的吸附与扩散。综上,适中的水热时间(如 24 h, W3)预期有助于形成分散性佳、结构规整且比表面积较高的纳米结构,为提升气敏性能提供了有利条件。

图 3 展示了水热时间为 24 h 样品(W3)的透射电镜(TEM)及高分辨透射电镜(HRTEM)图像。由低倍 TEM 图像可见,样品主要由分散性良好的纳米块状颗粒组成,粒径分布较为均一,颗粒边界清晰锐利,进一步印证了 SEM 观察中所揭示的规则立方体形貌特征。相比短时间水热条件下生成的样品,W3 样品晶体生长更为充分,团聚现象显著减弱,说明适度的水热时间能够促进晶体的择优取向与均匀成核。进一步的 HRTEM 分析表明,样品中存在平直连续的晶格条纹,其晶面间距测得为 0.33 nm,对应于 SnO<sub>2</sub> 金红石结构的(110)晶面(JCPDS #41—1445),与 XRD 结果高度一致。这些晶格条纹无明显错位或断层,表明材料结晶度较高、缺陷密度较低,晶体完整性良好。此外,局部区域显示出清晰的

单晶衍射特征,进一步证实样品为高度结晶的单晶或准单晶颗粒。良好的结晶质量不仅有利于提高载流子迁移率,还可减少界面散射对电荷运输的不利影响,从而为其优异的气敏性能提供结构保证。综上,TEM 结果表明 24 h 水热反应所获得的 SnO<sub>2</sub> 样品在形貌均一性与晶体完整性方面均达到最佳,为气敏传感材料的应用奠定了坚实基础。

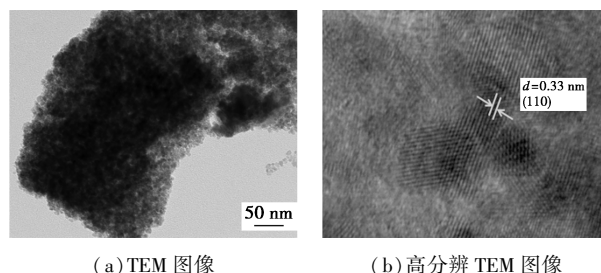
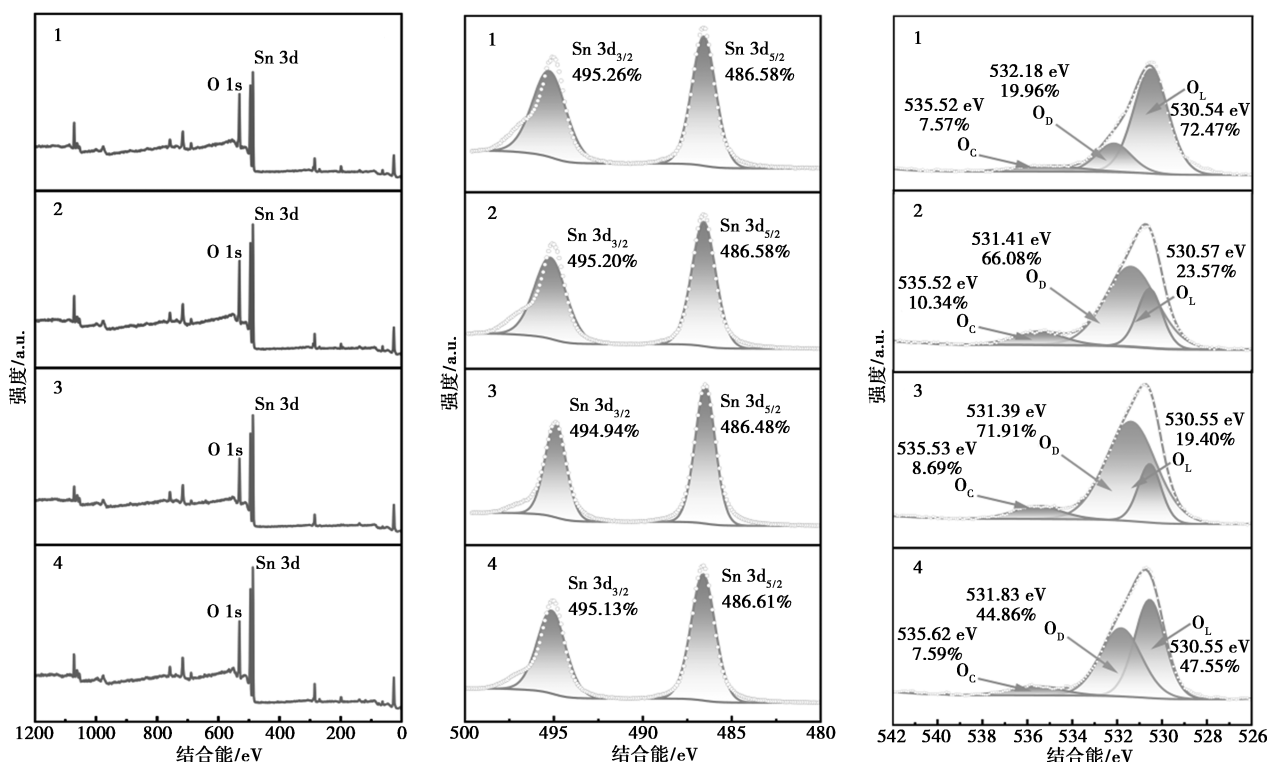


图 3 TEM 图

为了进一步探究不同水热时间对 SnO<sub>2</sub> 表面化学状态的影响,对 W1, W2, W3 和 W4 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析,其全谱结果如图 4(a)所示。可以看出,所有样品的光电子能谱均出现 Sn 和 O 的特征峰,未发现其他杂质元素信号,表明制备所得样品具有较高的纯度。对 Sn 元素的高分辨率谱图[图 4(b)]进行拟合可见,其结合能峰分别位于



(a) W1~W4 样品 XPS 全谱图

(b) W1~W4 样品中 Sn 的 XPS 图谱

(c) W1~W4 样品中 O 的 XPS 图谱

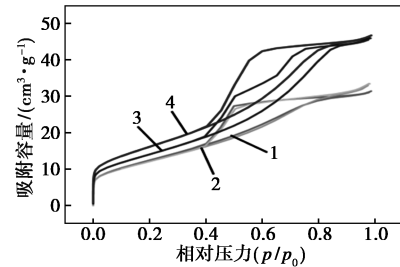
1—W1;2—W2;3—W3;4—W4

图 4 XPS 图谱

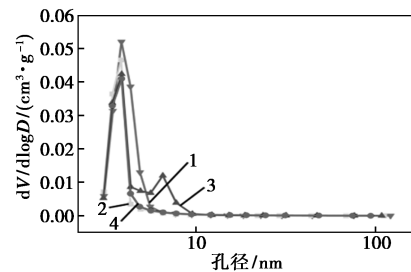
486.58 eV 和 495.26 eV, 对应于 Sn 3d<sub>5/2</sub> 和 Sn 3d<sub>3/2</sub>, 且峰位与标准 SnO<sub>2</sub> 中 Sn<sup>4+</sup> 的结合能高度吻合, 说明样品中锡元素主要以 +4 价态存在。这一结果印证了产物的主体结构为典型的金红石相 SnO<sub>2</sub>。值得注意的是, 随着水热时间的延长, Sn 3d 峰位置基本保持稳定, 表明晶体主价态未发生明显改变, 但峰强和对称性存在一定差异, 暗示表面电子结构随生长条件变化而有所调节。氧元素的高分辨率 O 1s 谱图[图 4(c)]可分解为 3 个组分: 位于 530.0 eV 附近的峰归属于晶格氧(O<sub>L</sub>), 代表 SnO<sub>2</sub> 主体晶格中与 Sn<sup>4+</sup> 键合的氧; 位于 531.2 eV 附近的峰对应于氧空位相关氧(O<sub>V</sub>), 反映了材料表面或近表层存在的缺陷态; 而 533.0 eV 附近的峰则通常与表面吸附氧或少量碳酸盐类物种相关。比较不同水热时间的结果可发现, W3 样品(24 h)表现出较高比例的氧空位信号(占比约 71.91%), 而吸附氧及碳酸盐类杂质成分含量相对较低。这表明, 适中的水热反应时间有助于形成富含氧空位且表面洁净的 SnO<sub>2</sub> 结构。由于氧空位在气敏反应中可作为电子俘获中心或活性位点, 其浓度的增加能够显著促进气体分子的吸附与表面氧化还原反应, 从而增强传感器的灵敏度与响应速度。相比之下, 短时间水热反应所得样品(W1、W2)因结晶不充分, 氧空位比例较低; 而长时间反应的样品(W4)则因晶体过度长大与致密化, 表面缺陷浓度反而下降。综上, XPS 分析表明, 不同水热时间对 SnO<sub>2</sub> 样品的表面化学态产生了显著影响, 其中 24 h 反应条件下所得样品 W3 在保持 Sn<sup>4+</sup> 稳定价态的同时, 展现出最高的氧空位浓度, 这为其优异的气敏性能提供了重要的化学基础。

图 5 展示了不同水热时间下 SnO<sub>2</sub> 样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线, 可以得到制备样品的 BET 比表面积、孔体积和平均孔径数据(表 1)。可以观察到, 所有样品均表现出典型的 IV 型等温线并伴随 H<sub>3</sub> 型滞后环, 说明其主要以片状或颗粒堆积形成的介孔结构为主。进一步分析可见, 水热时间对样品的比表面积与孔结构特征具有显著调控作用。其中, W1(8 h)与 W2(12 h)样品的吸附量相对较低, 孔容有限, 表明其比表面积偏小。相比之下, W3(24 h)在中等相对压力区间( $P/P_0 = 0.4 \sim 0.8$ )吸附量显著上升, 表现出最大的比表面积(51.39 m<sup>2</sup>/g)与较优的孔容(0.061 cm<sup>3</sup>/g), 孔径主要集中在 4~10 nm 的介孔范围内, 这种均一孔径分布有利于气体分子的快速扩散与脱附。值得注意的是, W4(36 h)虽表现出一定的孔容, 但由于颗粒间

发生烧结和致密化, 其比表面积降低, 孔结构优势减弱。综上, 适中的水热时间(24 h)可获得兼具高比表面积与合理孔径分布的 SnO<sub>2</sub> 结构, 为提升其气敏性能奠定了孔结构基础。



(a) W1、W2、W3 和 W4 的 BET 曲线



(b) 孔径分布

1—W1, 8 h; 2—W2, 12 h; 3—W3, 24 h; 4—W4, 36 h

图 5 表面积及孔径

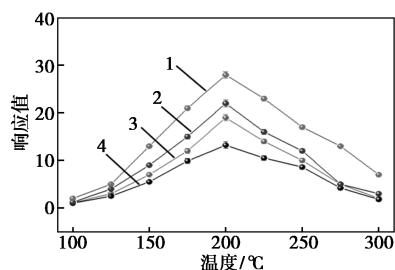
表 1 制备样品的 BET 比表面积、孔体积和平均孔径数据

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔尺寸/ nm
W1	45.7	0.045	3.83
W2	44.4	0.039	5.52
W3	51.4	0.061	7.47
W4	59.0	0.058	6.34

## 2.2 气敏性能测试

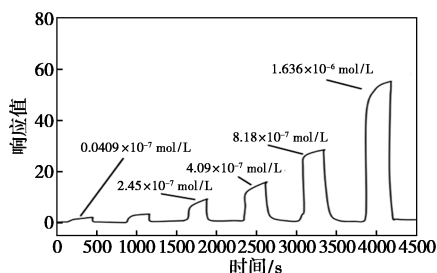
为评估不同水热时间下 SnO<sub>2</sub> 样品的气敏性能, 系统考察了传感器在不同工作温度、气体浓度下的 H<sub>2</sub> 响应特性。图 6(a) 显示了不同传感器在 100~300℃ 温度范围内的响应变化趋势: 所有样品均呈现典型的“先升后降”特性, 这是由于温度升高加速了气体分子的吸附-解吸与表面反应动力学, 但过高温会导致吸附物种解离, 减少有效活性位点。其中, W3(24 h 水热)样品在 200℃ 时达到最高响应值(28.1), 显著优于其他样品, 表明适度的水热时间有助于形成更优的表面活性结构与氧空位浓度, 从而提升气敏性能。进一步测试不同 H<sub>2</sub> 浓度下的响应特性[图 6(b)]表明, 传感器响应值随浓度增

加而升高,并呈现优异的线性关系( $y=1.42x+0.59$ ,  $R^2=0.9963$ ) [图 6(c)],证明其可实现目标气体浓度的定量检测。特别地,W3 样品在低浓度区仍表现出明显响应,显示出较低的检测限,这对电力设备油中微量  $H_2$  的早期预警具有重要意义。为验证器件的可重复性与动态稳定性,在  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L 条件下进行了多次循环开关测试[图 6(d)]:传感器响应-恢复过程表现出良好的可逆性与稳定性,响应曲线高度重叠,波动幅度小,表明其在反复气体暴露与清除过程中结构与表面活性未发生明显衰减。此外,其响应/恢复时间分别约为 82.3 s 与 87.9 s [图 6(e)],显示出较快的气体分子传输与反应动力学特性,这得益于其高比表面积与丰富的氧空位。长期稳定性测试[图 6(f)]显示,传感器在室温下存放 30 d 后,以  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L 进行定期测试,初期响应略有衰减,随后趋于稳定,测试周期结束时仍保持初始响应值的 95% 以上,表明其表面结构稳定且抗污染能力强,能够满足长期在线监测需求。

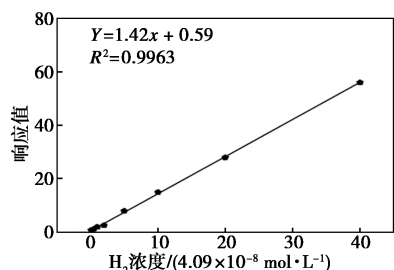


1—W1; 2—W2; 3—W3; 4—W4

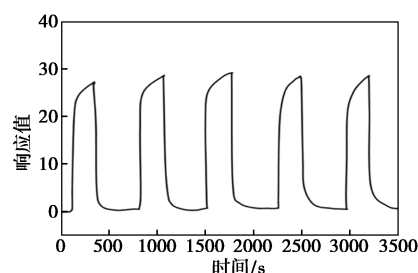
(a) 不同温度下 W1、W2、W3 和 W4 对  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L  $H_2$  的响应值



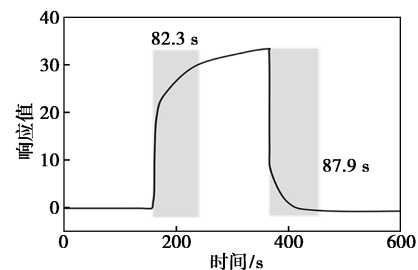
(b) W3 对不同浓度下  $H_2$  的响应值



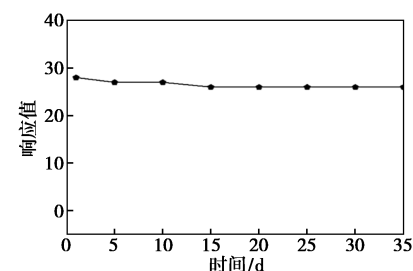
(c) W3 对不同浓度下  $H_2$  的响应值拟合曲线



(d) W3 在  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L 下的动态循环



(e) W3 在  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L 下响应回复曲线



(f)  $8.18 \times 10^{-7}$  mol/L 下循环稳定性

图 6 气敏性能分析

气敏性能测试表明,W3 样品在合适工作温度下兼具高灵敏度、优异线性浓度依赖性、快速响应/恢复特性、卓越循环稳定性及长期运行可靠性,这些优势源于其适中的晶粒尺寸、丰富的氧空位及合理的孔结构。该结果证明,通过优化水热时间可显著提升  $SnO_2$  纳米材料的气敏性能,尤其适用于变压器油中微量  $H_2$  的高效监测,具有重要潜在应用价值。

### 2.3 气敏机理

如图 7 所示,金属氧化物半导体气体传感器的工作原理基于待测气体与敏感元件之间的相互作用,通过电特性变化来测量气体浓度。当气体吸附在半导体材料表面时,会引发金属氧化物半导体的载流子浓度的变化,进而导致敏感材料电导率的改变。金属氧化物半导体通常为非化学计量比的化合物,其表面存在多种缺陷,因此对气体具有较强的物理或化学吸附能力。这种吸附作用会改变半导体的电阻,从而实现对目标气体浓度的定量测量。

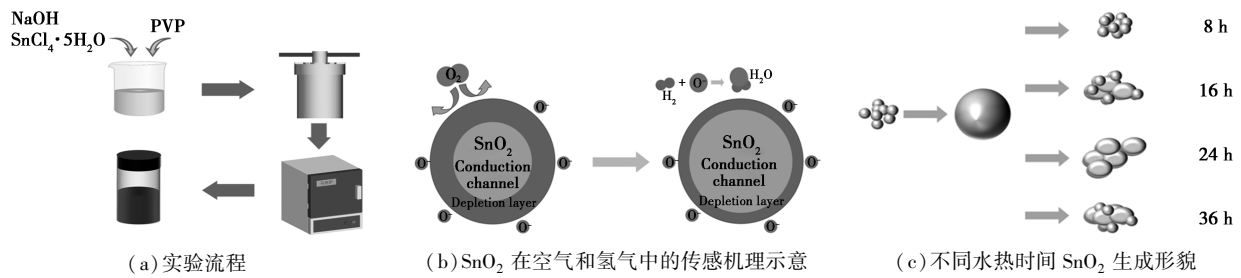
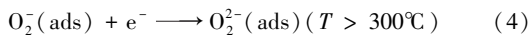
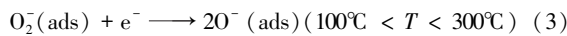
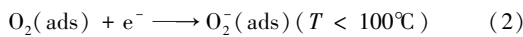
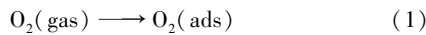
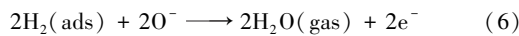
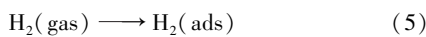


图 7 制备流程及气敏机理分析

SnO<sub>2</sub> 为典型的 n 型半导体,对氢气响应的气敏机理是基于化学吸附氧(O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)与氢气分子之间的反应<sup>[8,12,15-16]</sup>。当传感器暴露在空气中时,由于氧分子捕获了 n 型半导体材料 SnO<sub>2</sub> 导带上的电子,会在 SnO<sub>2</sub> 纳米材料表面形成化学吸附氧,该反应过程如式(1)~式(4)所示。



在 SnO<sub>2</sub> 纳米材料传感器中,电子的迁移会在材料表面形成耗尽层,导致气敏材料接触面的势垒升高。这使得 SnO<sub>2</sub> 纳米材料在空气环境中展现出较高的电阻值。当传感器暴露于氢气等还原性气体中时,氢气分子会与吸附的氧分子发生反应,将电子重新释放回 SnO<sub>2</sub> 纳米材料的导带中,这一过程会减小传感器材料表面的耗尽层宽度,最终导致传感器电阻值的降低,反应式如式(5)、式(6)所示。



### 3 结论

本文通过“水热-煅烧法”成功制备了不同水热时间下的 SnO<sub>2</sub> 纳米材料,并系统研究了其微结构与表面化学态对 H<sub>2</sub> 气敏性能的影响机制。适中的水热时间(24 h)可获得结晶度高、形貌规整的纳米立方体结构,同时伴随较高的氧空位比例(71.91%)和合理的介孔分布,为气体吸附与表面反应提供了丰富的活性位点。优化后的 W3 样品在工作温度 200℃ 下对 H<sub>2</sub> 的响应值达到 28.1,明显优于短时间或过长时间水热所得的样品;同时,该传感器具有快速响应/恢复特性(82.3 s/87.9 s)、良好的线性响应关系( $R^2=0.9963$ )和稳定的循环与长期工作性能(30 d 性能衰减<5%)。本研究通过水热时间调控实现了对 SnO<sub>2</sub> 微结构与缺陷态的优化,为高性能 MOS 气敏材料的构筑及其在电力设备油中溶解气

体在线监测中的应用提供了新思路。

### 参考文献

- [1] An D, Liu N, Zhang H, *et al.* Enhanced n-butanol sensing performance of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors by doping In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via co-precipitation method [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 340: 129930-129939.
- [2] Chang M, Hon H, Leu C. Outstanding H<sub>2</sub> sensing performance of Pd nanoparticle-decorated ZnO nanorod arrays and the temperature-dependent sensing mechanisms [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(1): 135-143.
- [3] Gui X, Zhou Q, Peng S, *et al.* Dissolved gas analysis in transformer oil using Sb-doped graphene: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147538-147548.
- [4] Jin L, Kim D, Abu-Siada A, *et al.* Oil-immersed power transformer condition monitoring methodologies: A review [J]. *Energies*, 2022, 15(9): 3231-3239.
- [5] Li R, Zhou Y, Sun M, *et al.* Gas sensing selectivity of oxygen-regulated SnO<sub>2</sub> films with different microstructure and texture [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, 35(10): 2232-2237.
- [6] Lu S, Zhang Y, Liu J, *et al.* Sensitive H<sub>2</sub> gas sensors based on SnO<sub>2</sub> nanowires [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 345: 130430-130438.
- [7] Otgonbayar Z, Joo Y J, Cho K Y, *et al.* Novel synthesis of ternary nanocomposites with  $\beta$ -SiC fibers, SnO<sub>2</sub>, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for atmospheric gas sensing under high temperature conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(33): 12106-12124.
- [8] Su H, Yang Q, Ma C, *et al.* A concave octahedral hollow SnO<sub>2</sub> nanocage for enhancing typical electrolyte (EMC) leakage gas sensing performance in lithium-ion batteries [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 417: 136378-136384.
- [9] Wang C, Li J, Luo C, *et al.* SnO<sub>2</sub>-based resistive hydrogen gas sensor: A comprehensive review from performance to function optimization [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2025, 188: 108528-108534.
- [10] Wang J, Fazil P, Shah M I A, *et al.* Surface plasmon assisted photocatalytic hydrogen generation with Ag decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coupled SnO<sub>2</sub> nanophotocatalyst under visible-light driven photocatalysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(57): 21674-21685.

(下转第 200 页)

步证实了其骨架结构在长期渗透汽化过程中未发生显著改变。

## 4 结论

通过采用 T 型沸石分子筛膜对高水含量粗 BDO 溶液开展渗透汽化脱水实验。随温度升高膜渗透通量呈现显著提升趋势, BDO 损失率降低。随着原料液水含量的逐步降低, 膜通量略有下降, 渗透液水含量始终保持在 98% 以上, COD 值达到生化水指标要求。膜结构在长期测试过程中未发生明显变化, 在高含水量体系中具有优异稳定性。本研究为高沸点溶剂脱水处理提供了高效、稳定的膜分离技术方案, 具有重要的工程应用价值。

## 参考文献

- [1] Cheng J, Li J, Zheng L. Achievements and perspectives in 1,4-butanediol production from engineered microorganisms[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(36): 10480–10485.
- [2] 李庆远, 王超, 许世佩, 等. PBS 前体 1,4-丁二醇合成的反应工艺和催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(11): 5771–5782.
- [3] Haas T, Jaeger B, Weber R, et al. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(1): 83–88.
- [4] 杨倩. 炔醛法制 1,4-丁二醇生产过程中副产物分离回收工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [5] 李浩楠, 林发现. BDO 精馏工段的全程模拟与优化[J]. *化学工程*, 2023, 51(4): 68–72, 78.
- [6] Shi K, Wang R, Wang H, et al. Heat-pump distillation and dividing wall column processes for 1,4-butanediol purification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 379: 134960.
- [7] Lee S C, Woo H C, Kim Y H. Energy-efficient recovery process of 2,3-butanediol using 2-heptanol extraction[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2021, 160: 108286.
- [8] 李春利, 田昕, 李浩, 等. 高沸点热敏体系精馏过程的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(4): 1704–1714.
- [9] Liang B, He X, Hou J, et al. Membrane separation in organic liquid: Technologies, achievements, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(45): 1806090.
- [10] 刘鑫, 潘阳, 刘公平, 等. 渗透汽化-隔壁塔精馏耦合初步分离费托合成水的过程研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2020–2030.
- [11] Bolto B, Hoang M, Xie Z L. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, 50(3): 227–235.
- [12] 曾文豪. NaA 分子筛膜的渗透汽化应用及其污染与再生研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
- [13] 姜康康, 栾丽萍, 刘新磊. 渗透汽化有机混合物分离膜[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(1): 172–184, 196.
- [14] Li Y, Zhou H, Zhu G, et al. Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 297(1/2): 10–15.
- [15] 蒙延宗, 沈乐宇, 朱煦然, 等. 基于渗透汽化分离的 T 型分子筛气液分离膜研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(S1): 262–266.
- [16] Raza W, Yang J, Wang J, et al. HCl modification and pervaporation performance of BTESE membrane for the dehydration of acetic acid/water mixture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116102.
- [17] 吴海峰, 张春, 张玉亭, 等. 操作参数对中空纤维 NaA 分子筛膜渗透汽化性能影响的实验与模拟[J]. *高校化学工程学报*, 2016, 30(1): 33–39.
- [18] Li L, Lu Y, Li L, et al. Highly selective zeolite T membranes with different ERI stacking faults for pervaporative dehydration of ethanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119701.
- [19] Li G, Ma S, Ye F, et al. Permeation characteristics of a T-type zeolite membrane for bio-oil pervaporation dehydration[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 315: 110884.
- [20] 尹良伟. NaA 与 T 型分子筛膜渗透汽化脱水稳定性的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2014.
- [21] Liu J, Zhang J, Zhang H, et al. Synthesis of hierarchical zeolite T nanocrystals with the assistance of zeolite seed solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121228. ■
- [11] Xiang T, Yi J. Ultrasensitive and selective hydrogen sensing of SnO<sub>2</sub> nanofibers decorated with Pd single atoms[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 416: 136166–136175.
- [12] Xu H, Li J, Fu Y, et al. Sensitized mechanism of recovered S-SnO<sub>2</sub> from tin sludge for CH<sub>4</sub> detection by increasing oxygen vacancy density as an efficient strategy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 298: 126856–126864.
- [13] Yulianto B, Gumilar G, Septiani N L W. SnO<sub>2</sub> nanostructure as pollutant gas sensors: Synthesis, sensing performances, and mechanism[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015: 1–14.
- [14] Qin Y, Zhang Y, Lei J, et al. High-performance gas sensor based on Ag@SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanocomposite for fast and highly selective H<sub>2</sub>S detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 428: 137463–137471.
- [15] Shao X, Zhang D, Tang M, et al. Amorphous Ag catalytic layer-SnO<sub>2</sub> sensitive layer-graphite carbon nitride electron supply layer synergy-enhanced hydrogen gas sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 147217–147225.
- [16] Suematsu K, Uchiyama A, Watanabe K, et al. Highly sensitive carbon monoxide sensor element with wide-range humidity resistance by loading Pd nanoparticles on SnO<sub>2</sub> surface[J]. *Sensors*, 2022, 22(8): 2967–2973. ■

(上接第 195 页)