

染料改性 SiO₂ 的 H₂S 气敏性能研究

Research on H₂S Gas Sensitivity of Dye-modified SiO₂

何睿琪 谢娟*

Ruiqi He Juan Xie*

西南石油大学新能源与材料学院 中国·四川 成都 610500

School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China

摘要: 论文利用石英晶体微天平 (QCM) 研究了不同粒径二氧化硅 (SiO₂) 对 H₂S 气敏性能的影响规律。结果表明, 小粒径的 SiO₂ (微球直径约 75nm) 更有利于吸附 H₂S 气体。进一步使用染料 (甲基橙和亚甲基蓝) 对 SiO₂ 材料进行改性, 3 种粒径的 SiO₂ 使用甲基橙改性后对 H₂S 的吸附容量较改性前分别有 2.5、2.6 和 4.8 倍的提升, 使用亚甲基蓝改性后的 SiO₂ 材料对 H₂S 的吸附容量较改性前分别有 6.8、8.6 和 15.6 倍的提升。最后我们研究了敏感材料对 H₂S 气体的吸附机理。

Abstract: The effect of silica (SiO₂) with different particle sizes on the gas-sensitive properties of H₂S was studied by using quartz crystal microbalance (QCM). The results show that small particle size SiO₂ (microsphere diameter about 75 nm) is more conducive to adsorption of H₂S gas. The SiO₂ material was further modified by using dyes (methyl orange and methylene blue). The adsorption capacity of the three particle sizes of SiO₂ modified by methyl orange was 2.5, 2.6 and 4.8 times higher than that before modification, respectively. The adsorption capacity of SiO₂ modified by methylene blue was 6.8, 8.6 and 15.6 times higher than that before modification, respectively. Finally, we studied the adsorption mechanism of H₂S gas by sensitive materials.

关键词: H₂S; SiO₂; 甲基橙; 亚甲基蓝; 石英晶体微天平

Keywords: H₂S; SiO₂; methyl orange; methylene blue; quartz crystal microbalance

DOI: 10.12346/etr.v5i9.8553

1 概述

随着工业生产规模的扩大, 各种有毒气体的排放量也随之增大, 造成了环境污染^[1-3]。H₂S 是常见的有毒气体之一。H₂S 不但会严重损害人体的呼吸系统, 甚至对人体的神经和内脏都会造成严重的伤害。此外, H₂S 还会严重侵蚀机械设备。可见, 发展高灵敏度、低检测下限、响应速度快、可对环境中的 H₂S 进行实时监控的气敏传感器是当今科学与技术领域的一个重要课题^[4-7]。

通过溶胶凝胶技术制备的 SiO₂ 材料通常具有多孔结构以及大的比表面积、密度低、导热系数等优点, 可为各种复杂的界面反应提供更多的活性位点, 尤其是其大孔道结构使其在各个领域展现出了明显的优势^[8-10]。但 SiO₂ 材料对气体的敏感性能不佳, 因此需要对 SiO₂ 进行适当的改性才能显示较好的气敏性能。染料除了具有共轭结构, 通常还含有氨基、羟基、羧基、磺酸基等活性基团。在 SiO₂ 中掺杂

染料后能够提高其气敏活性, 因此染料改性的 SiO₂ 被应用于许多领域。目前, 染料掺杂 SiO₂ 材料大多应用在生物纳米科技和生命科学领域中, 还未在 H₂S 气敏领域中应用。

论文制备了不同粒径的 SiO₂, 再以染料 (甲基橙和亚甲基蓝) 对 SiO₂ 进行改性, 利用 QCM 研究了不同粒径 SiO₂、甲基橙改性 SiO₂ 和亚甲基蓝改性 SiO₂ 对 H₂S 气体的吸附性能, 并解释了敏感材料对 H₂S 气体的吸附机理。

2 实验细节

2.1 SiO₂ 的制备

采用传统 Stöber 方法制备 SiO₂^[11], 将 15mL 去离子水、3.5mL 氨水、20mL 无水乙醇加入三口烧瓶中, 把三口烧瓶置于 40℃ 水浴锅中搅拌 10min; 将 7mL 的正硅酸乙酯和 3mL 的无水乙醇的混合溶液缓慢滴加到三口烧瓶中, 然后置于 40℃ 水浴锅中反应 12h; 反应结束后, 取装有适量去离

【作者简介】何睿琪 (1998-), 女, 中国四川成都人, 硕士, 从事新能源与材料研究。

【通讯作者】谢娟 (1980-), 女, 中国四川成都人, 博士, 教授, 从事新能源与材料研究。

子水的烧杯，将三口烧瓶中的溶液倒入烧杯，利用喷雾干燥法得到 SiO₂ 粉末。制备过程中氨水的加量是影响 SiO₂ 粒径大小的最主要因素。论文制备了氨水加量分别为 0.5mol/L、1mol/L 和 2mol/L 的 SiO₂ 样品，记为 SiO₂-0.5M，SiO₂-1M，SiO₂-2M。

2.2 染料改性 SiO₂ 的方法

分别配制浓度为 3mmol/L 的甲基橙溶液和亚甲基蓝溶液；在甲基橙溶液和亚甲基蓝溶液中分别加入 0.15g 干燥的 SiO₂ 粉末，充分搅拌，使 SiO₂ 粉末完全分散，并于 25℃ 下静置 4h，得到甲基橙改性 SiO₂ 溶液和亚甲基蓝改性 SiO₂ 溶液。

2.3 敏感材料的自组装

往装有 10mL 去离子水的烧杯加入 0.15g 干燥的 SiO₂ 粉末，配制得到 SiO₂ 溶液；利用微量移液器分别吸取 50uL 的 SiO₂ 溶液、2.2 中甲基橙改性 SiO₂ 溶液和亚甲基蓝改性 SiO₂ 溶液滴于干净的石英微晶天平 (QCM) 芯片表面，放置在 60℃ 的烘箱中烘干后取出，得到涂覆有空白 SiO₂ 薄膜、甲基橙改性 SiO₂ (SiO₂-MO) 薄膜和亚甲基蓝改性 SiO₂ (SiO₂-MB) 薄膜的 QCM 芯片。

2.4 基于 QCM 的气敏测试方法

测试装置由以下几部分组成^[12]：参比气体、敏感气体、数字注射泵、频率计数器、QCM 和电脑。H₂S 气体作为敏感气体，N₂ 作为参比气体。首先，通入参比气体到 QCM 测试腔室以调整测试基线，待频率稳定后，打开测试软件，开始读数；5min 后，通入一定浓度的敏感气体，开始吸附过程；待频率保持不变后，再次通入参比气体，开始脱附过程，脱附完成后，结束测试。

3 结果与讨论

3.1 敏感材料的表征

3.1.1 SEM 分析

不同氨水加量的 SiO₂ 的 SEM 图像及其粒径分布统计图见图 1(a-c)。由图知，3 种氨水加量的 SiO₂ 在粒径上存在明显的差异，SiO₂-0.5M 的粒径大小集中在 75nm，SiO₂-1M 的粒径大小集中在 190nm，SiO₂-2M 的粒径大小集中在 300nm。这是因为氨水的浓度增大后，促使正硅酸乙酯的水解速率和 Si-OH 的缩合速率加快，导致成核速率加快，因此 SiO₂ 的粒径随着氨水浓度的增加而增大^[13,14]。

不同氨水加量的 SiO₂ 的微观形貌特征相差不大，但都存在团聚现象。SiO₂ 初次粒子团聚形成大小不同的 SiO₂ 空心微球。这种中空结构是在喷雾干燥的过程中形成的。当 SiO₂ 胶体溶液经过喷雾干燥机的喷嘴后，被雾化成雾滴，SiO₂ 表面的 Si-OH 之间会发生缩聚反应，SiO₂ 初次粒子聚集在一起，形成更大的次级粒子。而在 160℃ 的高温条件下，雾滴中的溶剂被快速蒸发，溶剂蒸发的速率远高于溶质扩散速率，导致雾滴表面的溶质析出过快形成壳，而雾滴中心的溶剂还未被完全蒸发，从而形成 SiO₂ 空心微球，生长过程如图 2 所示。而球体内部滞留的溶剂在蒸发时会产生压力，如果压力足够高，会使球体破碎，因此 SEM 图像中能观察到一些破碎的球体。同时，我们发现 SiO₂ 粒径的越小，团聚形成的空心微

球直径越大，75nm、190nm、300nm 的 SiO₂ 初次粒子团聚后分别形成了直径约为 5μm、3.3μm 和 3μm 的空心微球。这是因为小粒径的 SiO₂ 表面的 Si-OH 数量更多，因此更容易团聚，最终形成直径较大的空心微球^[15-17]。

我们对氨水加量为 2mol/L 的 SiO₂ 的改性样品进行了 SEM 测试。SiO₂-2M-MO 样品的 SEM 图像及其粒径分布统计图见图 1(d)。甲基橙改性后的 SiO₂ 微观形貌特征与改性前差异不大，其粒径分布也集中在 300nm，团聚形成的空心微球直径约为 3μm。SiO₂-2M-MB 样品的 SEM 图像及其粒径分布统计图见图 1(e)。由图可知，SiO₂-2M-MB 的微观形貌也与未改性的 SiO₂ 几乎无异。SiO₂-2M-MB 的粒径同样分布在 300nm，形成的空心微球直径约为 3μm。详细的数据列在表 1 中。

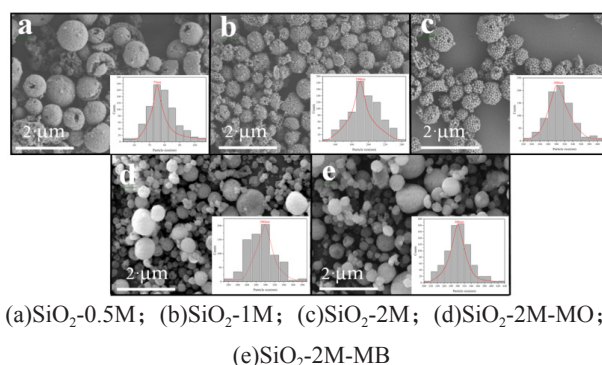


图 1 SEM 图像及粒径分布统计图

表 1 敏感材料粒径和空心微球直径统计表

敏感材料	初次粒子粒径	空心微球直径
SiO ₂ -0.5M	75nm	5μm
SiO ₂ -1M	190nm	3.3μm
SiO ₂ -2M	300nm	3μm
SiO ₂ -2M-MO	300nm	3μm
SiO ₂ -2M-MB	300nm	3μm

3.1.2 FTIR 分析

SiO₂-2M 和 SiO₂-2M-MO 样品的 FTIR 图像见图 3(a)。由图可知，SiO₂-2M-MO 不仅保留了 SiO₂ 的特征峰 $\nu_{(Si-O)}$ 、 $\nu_{(Si-O)}$ 和 $\nu_{(Si-OH)}$ ，同时还呈现了位于 1400cm⁻¹ 的甲基橙的特征峰 $\nu_{(N=N)}$ 和位于 1445cm⁻¹ 的苯环骨架上的 C=C 的振动吸收峰，可证明甲基橙接在 SiO₂ 上^[18]；SiO₂-2M 和 SiO₂-2M-MB 样品的 FTIR 图像见图 3(b)，SiO₂-2M-MB 不仅保留了 SiO₂ 的特征峰，还在 1400cm⁻¹ 处出现了一个吸收峰，为亚甲基蓝分子中连在 N 上的 CH₃ 的变角振动，以及位于 1450cm⁻¹ 的苯环骨架特征峰 $\nu_{(C=C)}$ ，说明亚甲基蓝接在 SiO₂ 上^[19]。

3.1.3 BET 分析

不同粒径 SiO₂ 的 BET 结果如图 4 和表 2 所示。75nm 的 SiO₂ 的比表面积为 46.084m²/g，孔容为 0.0752cm³/g，较 190nm 和 300nm 的 SiO₂ 具有更大的比表面积与孔容。190nm 的 SiO₂ 的比表面积为 21.334m²/g，比 300nm 的 SiO₂ 的比表面积更大，其孔容大小与 300nm 的 SiO₂ 相差不大。

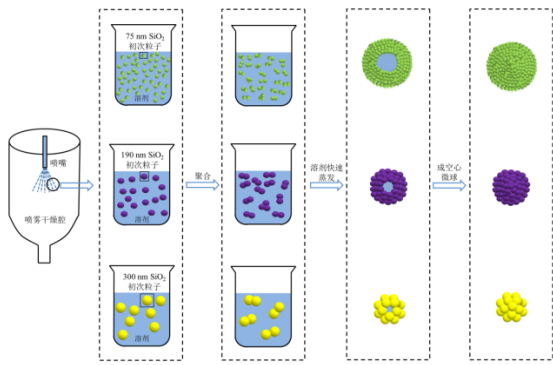
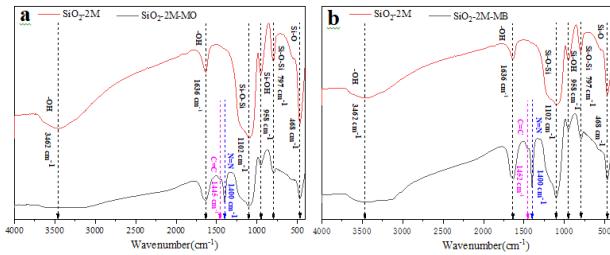
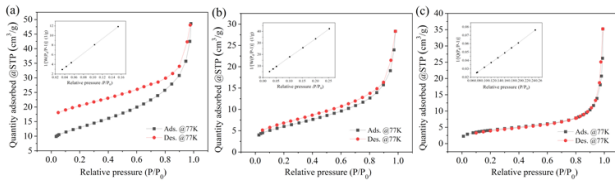


图 2 SiO₂ 空心微球生长机理图



(a)SiO₂-2M 和 SiO₂-2M-MO; (b)SiO₂-2M 和 SiO₂-2M-MB

图 3 染料改性 SiO₂ 前后 FTIR 图



(a)75nm; (b)190nm; (c)300nm

图 4 不同粒径 SiO₂ 的 BET 图像

表 2 不同粒径 SiO₂ 的 BET 测试结果

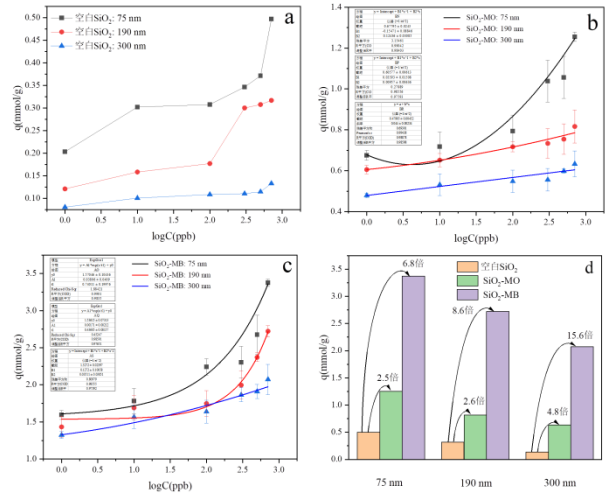
SiO ₂ 粒径	比表面积	孔径
75nm	46.084m ² /g	0.0752cm ³ /g
190nm	21.334m ² /g	0.0438cm ³ /g
300nm	14.665m ² /g	0.0541cm ³ /g

3.2 敏感材料对 H₂S 气体的吸附性能

由图 5(a-c) 可知, 3 种敏感材料对 H₂S 气体的吸附容量 q 都随气体浓度的增加而增加。当 SiO₂ 的粒径较小时, 敏感材料对 H₂S 气体的吸附性能更好。由图 5(d) 可知, 3 种粒径的 SiO₂ 利用甲基橙和亚甲基蓝改性后对 H₂S 气体的吸附性能较改性前都有显著提升。粒径为 75nm、190nm 和 300nm 的 SiO₂ 使用甲基橙改性之后, 其对 H₂S 气体的吸附容量分别提高了 2.5 倍、2.6 倍和 4.8 倍; 亚甲基蓝改性后的 SiO₂ 对 H₂S 气体的吸附容量较改性前分别提高了 6.8 倍、8.6 倍和 15.6 倍; 并且 SiO₂-MB 对 H₂S 气体吸附性能比 SiO₂-MO 更加优异。

图 5(a-c) 拟合了不同敏感材料对 H₂S 气体的吸附容量 q 随气体浓度的变化关系。图 5(b-c) 是 SiO₂-MO 和 SiO₂-

MB 的拟合图, 表 3 中呈现了详细的拟合参数。SiO₂-MO 在 SiO₂ 粒径为 300nm 时, 拟合方程为一次函数; SiO₂ 粒径为 75nm 和 190nm 时, 拟合方程为二次函数。而 SiO₂-MB 在 SiO₂ 粒径为 300nm 时, 拟合方程为二次函数; SiO₂ 粒径为 75nm 和 190nm 时, 拟合方程为指数函数。可以看出, SiO₂-MO 和 SiO₂-MB 的拟合方程有所不同, 因此这 2 种敏感材料对 H₂S 气体的吸附机理也不同。SiO₂-MB 的拟合方程较 SiO₂-MO 更为复杂, 说明 SiO₂-MB 对 H₂S 气体吸附的机理更复杂, 对 H₂S 气体的吸附容量更大。



(a)SiO₂; (b)SiO₂-MO 的拟合; (c)SiO₂-MB 的拟合;

(d) 敏感材料对 H₂S 气体的 q 柱状对比图

图 5 敏感材料对 H₂S 气体的 q—logC 图

表 3 敏感材料的拟合参数

敏感材料	SiO ₂ 粒径	拟合方程	R ²
SiO ₂ -MO	75nm	y=0.678-0.155x+0.124x ²	0.99
	190nm	y=0.606+0.036x+0.01x ²	0.986
	300nm	y=0.044x+0.479	0.989
SiO ₂ -MB	75nm	y=0.038exp(x/0.74)+1.57	0.99
	190nm	y=0.002exp(x/0.436)+1.536	0.986
	300nm	y=1.327+0.127x+0.035x ²	0.986

3.3 敏感材料对 H₂S 气体的吸附机理研究

在未引入染料分子前, SiO₂ 微球间隙为 H₂S 气体的吸附提供了空间, 同时由于 SiO₂ 存在 Si-OH, Si-OH 和 H₂S 分子之间的氢键作用使 SiO₂ 能够吸附 H₂S 气体, 吸附机理图见图 6(a)^[20]。SiO₂ 粒径较小时, 其对 H₂S 气体的吸附性能更好, 这是因为 SiO₂-0.5M 的比表面积和孔径较 SiO₂-1M 和 SiO₂-2M 的更大, 能够吸附更多的 H₂S 气体, 因此其对 H₂S 气体的吸附性能最好; SiO₂-1M 的孔径大小与 SiO₂-2M 的相差不多, 但其比表面积比 SiO₂-2M 的更大, 因此其对 H₂S 气体的吸附性能优于 SiO₂-2M。

当 SiO₂ 表面接枝上甲基橙分子后, 引入了甲基橙中的 O⁻。由于 H₂S 中的 S²⁻ 极易失去电子而被氧化, 含氧官能团易与 H₂S 发生反应, 甲基橙中的 O⁻ 和 H₂S 分子发生反应对 H₂S 气体进行吸附, 吸附机理如图 6(b)^[21]。因此使用甲基橙改性的

SiO₂ 对 H₂S 气体的吸附量相对未改性 SiO₂ 都明显增加。

当 SiO₂ 表面接枝上亚甲基蓝分子后, 由于亚甲基蓝中位于苯环中的氮即使以未解离的形式也能和 H₂S 结合从而吸附 H₂S, 吸附机理如图 6(c)^[22], 因此 SiO₂-MB 较改性前对 H₂S 气体的吸附性能都有提升。同时由于 H₂S 呈酸性, 而甲基橙是酸性染料, 亚甲基蓝是碱性染料, 由亚甲基蓝改性后的 SiO₂ 存在羟基, 从而能够更有效地吸附硫化氢 H₂S, 因此 SiO₂-MB 对 H₂S 气体的吸附性能比 SiO₂-MO 更好^[23]。

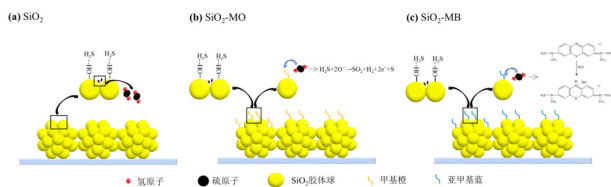


图 6 敏感材料对 H₂S 吸附机理图

4 结论

论文利用甲基橙和亚甲基蓝对不同粒径的 SiO₂ 进行改性处理, 通过对气敏材料的表征和气敏性能评价, 探究了敏感材料对 H₂S 气体的吸附性能和染料改性的气敏材料的吸附机理。小粒径的 SiO₂ 由于其比表面积和孔径较大, 因此更有利于吸附 H₂S 气体。甲基橙和亚甲基蓝改性后的 SiO₂ 对 H₂S 气体吸附容量较未改性 SiO₂ 都有提升。甲基橙改性的 SiO₂ 对 H₂S 的吸附容量最大提升了 4.8 倍; 亚甲基蓝改性的 SiO₂ 对 H₂S 的吸附容量最大提高了 15.6 倍。由于引入了染料分子中的特征基团, 染料改性后的 SiO₂ 对 H₂S 气体的吸附量和灵敏性更好, 这为气敏材料改性提供一种新的方法。

参考文献

[1] 林珑, 吕程, 李海. α -MoO₃ 纳米棒的制备及其 NO_x 气敏研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 117-120.

[2] 王荣, 李晓伟, 邵长路. p-CuO/n-In₂O₃ 异质结纳米纤维的制备及气敏特性[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(9): 1524-1530.

[3] Wang Z H, Hou C L, Qin M, et al. One Step Synthesis of Co Doped In₂O₃ Nanorods for High Response of Formaldehyde Sensor at Low Temperature[J]. ACS Sensors, 2018, 3(2): 468-475.

[4] Tamaekong N, Phanichphant S, Wisitsoraat A, et al. Core/Shell of p-Cu_xO/n-ZnO Nanowire Arrays for H₂S Gas Sensor[J]. Solid State Phenomena, 2018(283): 7-15.

[5] Wu Z, Li Z, Li H, et al. Ultrafast response/Recovery and High Selectivity of The H₂S Gas Sensor Based on α -Fe₂O₃ Nano-Ellipsoids from One-Step Hydrothermal Synthesis[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(13): 12761-12769.

[6] Li Z H, Xie J, Hu X B, et al. Ultra-Sensitive H₂S Gas Sensor Based on WO₃ Nanocubes with Low Operating Temperature[J]. Materials Science Forum, 2018(939): 133-140.

[7] Girija K G, Somasundaram K, Topkar A, et al. Highly Selective H₂S Gas Sensor Based on Cu-Doped ZnO Nanocrystalline Films Deposited by RF Magnetron Sputtering of Powder Target[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016(684): 15-20.

[8] Patel D B, Singh S, Bandyopadhyaya R. Enrichment of Benzene

from Benzene-Water Mixture by Adsorption in Silylated Mesoporous Silica[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 137(1): 49-55.

[9] Hao Y, Wang H. Nitric Oxide(NO) Separation from Flue Gas by Chemical Modified Mesoporous Silica[J]. Separation and Purification Technology, 2019(229): 115833.

[10] Peralta M E, Jadhav S A, Magnacca G, et al. Synthesis and in Vitro Testing of Thermoresponsive Polymer-Grafted Core-Shell Magnetic Mesoporous Silica Nanoparticles for Efficient Controlled and Targeted Drug Delivery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019(544): 198-205.

[11] Wiesner T S, Elsedik M S, Mohamed M B, et al. Dual Functional Colorimetric and Turn Off Fluorescence Probe Based on Pyrrolinone Ester Hydrazone Dye Derivative for Cu²⁺ Monitoring and pH Change[J]. Dyes and Pigments, 2019(170): 107549.

[12] Ghimire P P, Jaroniec M, et al. Renaissance of Stöber Method for Synthesis of Colloidal Particles: New Developments and Opportunities[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021(584): 838-865.

[13] Han X, Han Y Z, Huang H, et al. Synthesis of Carbon Quantum Dots/SiO₂ Porous Nanocomposites and Their C ability for Photo-Enhanced Hydrocarbon Selective Oxidation[J]. Dalton Trans, 2013(42): 10380-10383.

[14] Bogush G H, Tracy M A, Zukoski C F, et al. Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988(104): 95-106.

[15] Chang S K, Ki W A, Sang C R, et al. Preparation of Silica Nanostructured Spheres by Sol Spray Drying[J]. Drying Technology, 2008(26): 260-264.

[16] Jayanthi G V, Zhang S C, Gary L M. Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis: The Evaporation Stage[J]. Aerosol Science and Technology, 1993, 19(4): 478-490.

[17] Ismail A R, Vejayakumaran P. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review[J]. Journal of Nanomaterials, 2012: 132424.

[18] 孙振亚, 杜建华, 陈和生, 等. 氧氢氧化铁对偶氮染料脱色作用的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1226-1229.

[19] 吕鹏翼, 马文凯, 魏渤惠, 等. 改性电炉钢渣-多元LDHs对亚甲基蓝染料的脱色性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 915-925.

[20] Seyyed H, Mohsen N E. Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Water Based Nanofluids[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(16): 4682-4690.

[21] Barbara U W, Julian W. H₂S Sensing in Dry and Humid H₂ Environment with p-type CuO Thick Film Gas Sensors[J]. Sensors Journal, 2018, 5(1): 281-288.

[22] Teresa J B, Mykola S, Jesse A, et al. Silica-Polyamine-Based Carbon Composite Adsorbents as Media for Effective Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(10): 2500-2511.

[23] Zeng D L, Liu S L, Gong W J, et al. Effect of surface properties of iron oxide sorbents on hydrogen sulfide removal[J]. Clean Soil Air Water, 2015, 43(7): 975-979.