

文章编号:1671-6833(2017)02-0088-04

# 氧化铜掺杂氧化锌气敏材料的制备及气敏性能研究

宣天美<sup>1</sup>, 孙健武<sup>1</sup>, 葛美英<sup>2</sup>, 尹桂林<sup>2</sup>, 何丹农<sup>1,2</sup>

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

**摘要:** 本文利用水热法制备氧化铜掺杂的碱式碳酸锌, 并经过高温得到尺寸均匀的多孔氧化铜掺杂氧化锌纳米材料. 用 XRD、SEM 等测试手段对材料的结构和形貌进行表征, 并研究了掺杂前后多孔纳米材料对硫化氢的气敏性能. 结果表明, 氧化铜掺杂可以提升材料对硫化氢气体响应的灵敏度、选择性和稳定性, 材料对  $\text{H}_2\text{S}$  的最佳响应温度降低至  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 对  $10\text{ mg/L}$  硫化氢的灵敏度可以达到 60, 对其他气体响应相对较弱, 说明材料具有非常好的选择性. 该氧化铜掺杂多孔氧化锌可适用于硫化氢气敏传感器.

**关键词:** 氧化铜掺杂; 水热法; 硫化氢; 气敏传感器; 选择性

**中图分类号:** TB383.1 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.02.019

## 0 引言

硫化氢是一种广泛应用于工业的易燃酸性气体, 无色, 低浓度时有臭鸡蛋气味, 剧毒. 它对动物或人体的上呼吸道有刺激和腐蚀作用, 常被吸附在皮肤黏膜和眼结膜上, 从而产生刺激和炎症, 严重时危及生命. 目前监测硫化氢的气敏传感器主要有半导体气敏传感器、电化学气敏传感器等<sup>[1-4]</sup>. 金属氧化物半导体是最早应用于硫化氢传感器的材料之一, 其中金属氧化物  $\text{ZnO}$  对周围环境敏感度高, 且成本低廉, 易于加工, 制作简单, 这些优异的特性使其在气敏传感器方面得到广泛的应用, 尤其是纳米  $\text{ZnO}$ <sup>[5-7]</sup>. 然而, 氧化锌的灵敏度、选择性和稳定性难以同时满足工业使用要求, 通过掺杂可有效增加材料表面的活性点, 以提高气敏性能<sup>[8-10]</sup>. 常见的掺杂包括贵金属掺杂, 稀土元素掺杂, 金属氧化物掺杂等<sup>[11-12]</sup>. 由于贵金属元素价格昂贵且易污染环境, 所以本实验选择廉价的氧化铜作为掺杂物. 笔者用简单水热法制备出了氧化铜掺杂的多孔结构  $\text{ZnO}$ . 通过调控氧化铜的掺杂比例, 研究掺杂对材料形貌及性能的影响. 气敏结果显示实验样品提高了对硫化氢

的检测灵敏度并缩短了响应时间.

## 1 实验方案

### 1.1 试验原材料

六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 尿素 (urea), 乙酸铜 ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 去离子水, 无水乙醇, 所有试剂均购自国药且为分析纯.

### 1.2 材料的制备

氧化铜掺杂多孔氧化锌是通过水热法制备的. 首先将摩尔浓度为  $0.15\text{ M}$  的六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和  $3\text{ M}$  的尿素的混合溶液用磁力搅拌器搅拌  $30\text{ min}$  得到澄清的溶液, 将该溶液转入到高压反应釜中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水热反应  $13\text{ h}$ , 得到前驱体碱式碳酸锌. 在前驱体中加入一定量的乙酸铜 ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 制备氧化铜掺杂的碱式碳酸锌, 烘干后将粉末  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下退火  $2\text{ h}$ , 得到氧化铜掺杂的多孔氧化锌气敏材料.

### 1.3 材料的表征

采用场发射扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800, 加速电压  $25\text{ kV}$ , 配备 EDS) 对样品的表面形貌、粒径及团聚程度进行观察; X 射线衍射仪 (XRD, D/max-2600PC,  $\text{Cu K}\alpha\lambda = 1.54\text{ \AA}$ , 管电压  $40\text{ kV}$ ,

收稿日期: 2016-05-30; 修订日期: 2016-08-19

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (50925829); 国家自然科学基金资助项目 (51078334); 上海市科技类启明基金资助项目 (16QB1402400)

作者简介: 何丹农 (1956—), 男, 上海人, 上海交通大学教授, 博导, 主要从事纳米材料研究, E-mail: hdn\_neracn@163.com.

管电流 250 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ).

1.4 旁热式气敏元件的制备及气敏测试

本实验所用的气敏元件为旁热式气敏传感器.将实验收集到的产物倒入玛瑙研钵,加少量无水乙醇研磨至均匀的糊状,用细毛笔将糊状样品涂敷在陶瓷管外表面,如图 1(a).涂覆好的陶瓷管气敏按照旁热式气敏传感器的常规工艺,焊接在六角塑料底座上,并将镍铬加热丝插入陶瓷管,焊接在底座上.最后将底座安置在老化台上保持老化电压 3.3 V (180  $^{\circ}\text{C}$ ),老化时间为 7 d,如图 1(b).老化完成后进行气敏性能的测试,气敏性能测试通过静态配气法在气敏测试系统 (WS - 30A,郑州炜盛科技)上完成,如图 1(c).

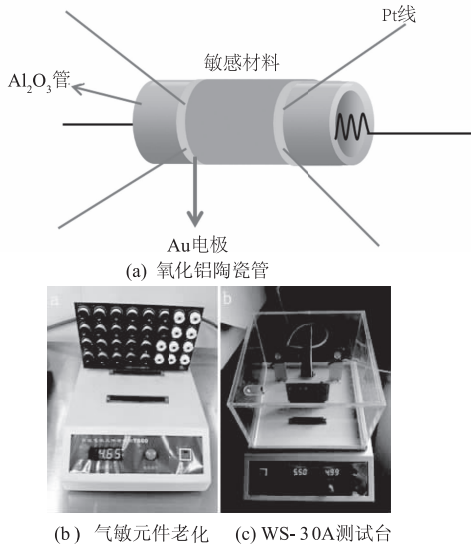


图 1 气敏元件的制备及测试仪器

Fig. 1 The preparation of gas sensor and gas-testing instrument

气敏元件的灵敏度 ( $S$ ) 为:

$$S = \frac{R_g}{R_a} . \tag{1}$$

式中: $R_g$ 、 $R_a$  分别为元件在测试气体中及在空气中的电阻<sup>[8]</sup>.

气敏元件响应—恢复时间为元件在通入测试气体—空气后电阻变化达到总体电阻变化的 90% 所需要的时间.

2 分析与讨论

2.1 XRD 测试结果

图 2 为掺杂和未掺杂 ZHC 前驱体和焙烧后的 XRD 衍射图谱.图 2(a) 所示焙烧前样品的

XRD 图谱在  $2\theta \approx 13.0^{\circ}$ 、 $28.2^{\circ}$ 、 $32.7^{\circ}$  处的衍射峰与碱式碳酸锌的 (200)、(020)、(021) 晶面相对应,化学式为  $[\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6]$ ,简称 ZHC,JCPDS 编号为 19-1458. 乙酸铜加入前驱体后,如图 2(b) 所示.说明加入乙酸铜对 ZHC 的生长方式有明显的影响.图 2(c) 为 ZHC 在 300  $^{\circ}\text{C}$  焙烧之后的 XRD 图谱,原来归属于 ZHC 的衍射峰完全消失,在  $2\theta \approx 31.8^{\circ}$ 、 $34.4^{\circ}$ 、 $36.3^{\circ}$  处出现了新的衍射峰,这些衍射峰依次与六方纤锌矿结构的 ZnO (JCPDS 36-1451) 的 (100)、(002)、(101) 晶面对应,说明在焙烧过程中 ZHC 完全转到 ZnO 的晶型. CuO 掺杂质量分数为 5% 时,样品 XRD 在  $2\theta \approx 38.7^{\circ}$  出现明显衍射峰,对应 CuO 的 (111) 衍射峰 (JCPDS 05 - 0661),说明样品为 CuO 掺杂 ZnO. 另外,笔者发现焙烧后样品的 XRD 衍射峰非常尖锐,表明转变之后的结晶性良好.

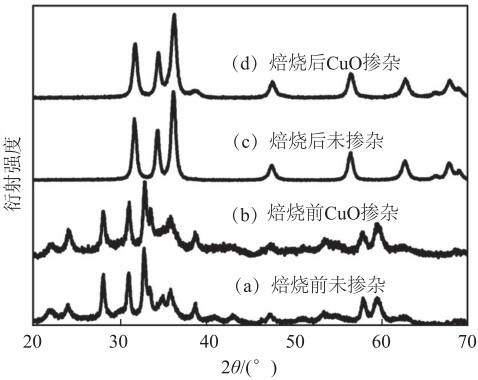


图 2 样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns

2.2 形貌分析

图 3 为试验样品的 SEM 图.图 3(a)、3(b) 分别是未掺杂的碱式碳酸锌 (ZHC) 前驱体和产物 ZnO.由图 3(a) 可看出,水热条件下合成的产物为交叠的纳米片,纳米片厚度大约为 10 ~ 13 nm,且纳米片表面光滑.前驱体经过焙烧后仍然保持片状结构,厚度仍然为 10 ~ 13 nm,在纳米片的表面出现了很多坑洼和裂缝,像很多纳米颗粒相互紧密粘连在一起.这是由于焙烧过程中 ZHC 受热分解,释放 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,表面光滑平整的 ZHC 纳米片原位演化成了由纳米颗粒组装而成的多孔结构 ZnO 纳米片.图 3(c) 和 3(d) 对应的是 CuO 掺杂质量百分数为 5% 的样品焙烧前后的 SEM 图.掺杂 CuO 后的 ZHC 前驱体仍然为片状结构,这些纳米片相互交错排列,堆叠相连.但是与掺杂

CuO 的 ZHC 前驱体不同的是,焙烧后纳米片形貌被破坏,形成了纳米颗粒.

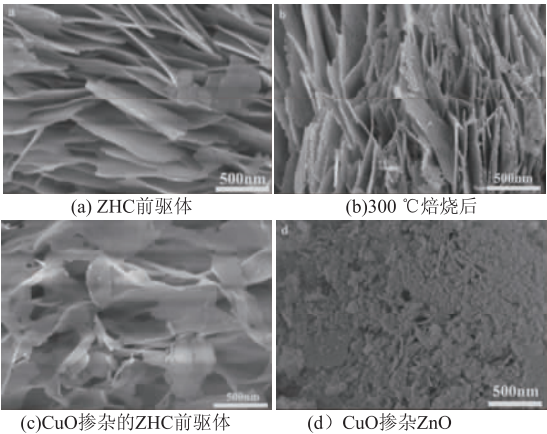


图 3 样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM patterns of samples

2.3 气敏性能分析

改变陶瓷管的加热电压即可调节陶瓷管加热温度,即元器件的加热温度,图 4 为无掺杂和 CuO 掺杂 ZnO 在不同的工作温度下对 10 mg/L H<sub>2</sub>S 氢气的灵敏度曲线.如图 4 所示,样品的灵敏度随工作温度升高先增加,达到某一温度后,继续升高工作温度灵敏度降低.无掺杂 ZnO 气敏材料最佳工作温度是 210 °C,CuO 掺杂 ZnO 对应的最佳工作温度为 180 °C,可见 CuO 掺杂后材料的最佳工作温度降低了.CuO 掺杂前后对 10 mg/L H<sub>2</sub>S 的最佳灵敏度分别为 48 和 60.从气敏结果可知,CuO 掺杂改善了 ZnO 的气敏性能.

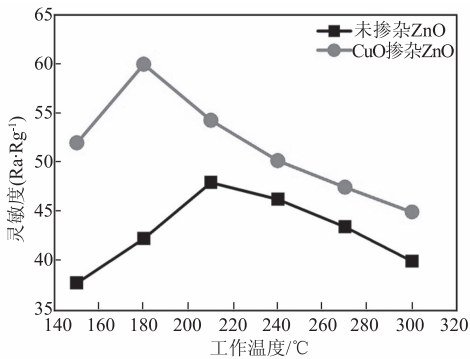


图 4 无掺杂和 CuO 掺杂的 ZnO 对 10 mg/LH<sub>2</sub>S 在不同测试温度下的灵敏度

Fig.4 Curves of gas versus sensitivity under different operating temperatures of samples

图 5 为 CuO 掺杂 ZnO 在 180 °C 时对不同浓度的硫化氢气体的动态响应图.随着 H<sub>2</sub>S 浓度增加,灵敏度逐渐增大.这种迅速的响应恢复特征归

因于该纳米片具有多孔的结构,使得气体能够很快的在该纳米片的表面弥散开来并进入下层的纳米片,从而能够与更多的吸附氧反应,提高了灵敏度.

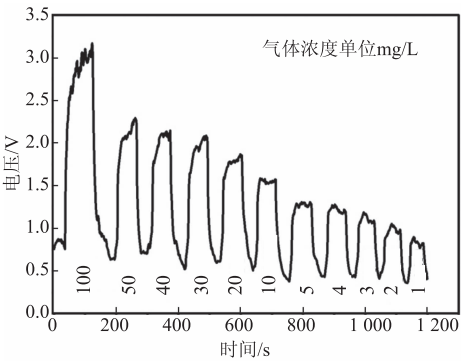


图 5 CuO 掺杂的 ZnO 在 180 °C 下对不同浓度的硫化氢气体的动态响应图

Fig.5 Response and recovery of the CuO-doped ZnO gas sensor to different mg/L of H<sub>2</sub>S under 180 °C

图 6 为无掺杂和 CuO 掺杂的 ZnO 在 180 °C 时对 10 mg/L 的乙醇、丙酮、氨水、甲醇和硫化氢的响应灵敏度.由图 6 可以看出,CuO 掺杂的 ZnO 对 10 mg/LH<sub>2</sub>S 的灵敏度达 60,其次是乙醇气体,灵敏度为 40.对其它几种气体响应相对较弱,说明 CuO 掺杂的 ZnO 半导体气敏元件对硫化氢气体具有良好的选择性和响应性.同时,CuO 掺杂的 ZnO 较无掺杂的 ZnO 灵敏度和选择性更好,表明掺杂可以改善材料的气敏性能.

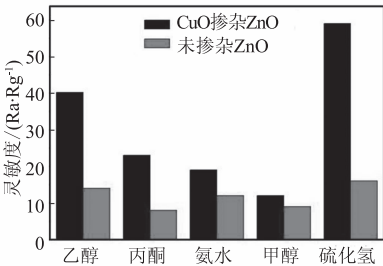


图 6 无掺杂和 CuO 掺杂的 ZnO 在 180 °C 下对 10 mg/L 不同气体的响应度

Fig.6 Response of undoped and CuO-doped ZnO to different gas of 10 mg/L under 180 °C

3 结论

本实验比较了无掺杂和 CuO 掺杂对 ZnO 气敏性能的影响,结果表明 CuO 掺杂可降低工作温度并增加灵敏度和选择性.同时,CuO 掺杂 ZnO

气敏材料对  $\text{H}_2\text{S}$  具有非常好的选择性和灵敏度,对  $10\text{ mg/LH}_2\text{S}$  气体的最佳灵敏度为 60. 由此可见,CuO 掺杂 ZnO 半导体气敏材料是制备高灵敏度和快速响应的  $\text{H}_2\text{S}$  气敏器件的理想材料,具有较大的实际和商业使用价值.

## 参考文献:

- [1] 王新锋,郭二军,王丽萍,等. ZnO 纳米棒的制备及其气敏性研究现状[J]. 材料导报(纳米与新材料专辑), 2010, 24(16):86-88.
- [2] 刘志芳,刘新红,黄亚磊,等. 纳米  $\text{ZrO}_2$  对 Al-Si 复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料性能组成和结构的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015,36(5):15-19.
- [3] 胡骏,葛美英,尹桂林,等. 铜掺杂氧化锡的制备及其气敏性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016,37(3):48-51.
- [4] 赵沙斐,潘荣凯,周思晨.  $\text{Al}_4\text{Ce}$  和  $\text{Al}_2\text{CeZn}_2$  相弹性性能的第一性原理研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014,35(2):104-107.
- [5] 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 and actuators B, 2009(138):168-173.
- [6] JUN J H, YUN J, CHO K, et al. Necked ZnO nanoparticle based  $\text{NO}_2$  sensors with high and fast response[J]. Sensors and actuators B, 2009(140):412-417.
- [7] 刘洁,王志敏,余晓静,等. 单晶多孔 ZnO 纳米片的制备、表征及气敏性能研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(11):2329-2334.
- [8] LIU J Y, DAI M J, WANG T S, et al. Enhanced gas sensing properties of  $\text{SnO}_2$  hollow spheres decorated with  $\text{CeO}_2$  nanoparticles heterostructure composite Materials[J]. ACS Appl. Mater. interfaces, 2016(8):6669-6677.
- [9] SHEWALE P S, PARIL V B, SHIN S W, et al.  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensing properties of nanocrystalline Cu-doped ZnO thin films prepared by advanced spray pyrolysis[J]. Sensors and Actuators B, 2013(186):226-234.
- [10] HEMMATI S, FIROOZ A A, KHODADADI A A, et al. Nanostructured  $\text{SnO}_2$ -ZnO sensors: highly sensitive and selective to ethanol[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2001(160):1296-1303.
- [11] SU D W, FU H T, JANG X C, et al. ZnO nanocrystals with a high percentage of exposed reactive facets for enhanced gas sensing performance[J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2013(186):286-292.
- [12] MOHAMMAD S M, HASSAN Z, TALIB R A, et al. Fabrication of a highly flexible low-cost  $\text{H}_2$  gas sensor using ZnO nanorods grown on an ultra-thin nylon substrate [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016,27(9):1-9.

## The Preparation of Cu-doped ZnO and Its Gas Sensing Properties

XUAN Tianmei<sup>1</sup>, SUN Jianwu<sup>1</sup>, GE Meiyang<sup>2</sup>, YIN Guilin<sup>2</sup>, HE Dannong<sup>1,2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2 National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** CuO doped zinc carbonate was fabricated by hydrothermal method with zinc nitrate and urea, acetic acid copper and polyvinylpyrrolidone (PVP) as raw material. And the porous zinc oxide was obtained after calcinating. XRD, SEM were used to characterize the structure and morphology of samples. And the effects of CuO-doping on the properties of sulfide hydrogen sensitivity were studied. The results showed that CuO-doped porous zinc oxide for hydrogen sulfide had the better sensitivity, selectivity and stability. It turned out that the device showed the best response at  $180\text{ }^\circ\text{C}$  and the sensitivity could reach 60 to  $10\text{ mg/L}$  hydrogen sulfide. It had almost no response to other gases. The porous structure of copper doped zinc oxide could be used in the preparation of sulfide hydrogen sensor.

**Key words:** CuO-doped ZnO; hydrothermal method; hydrogen sulfide; gas sensors; selectivity