

铜掺杂氧化锌纳米纤维宽线性响应 乙醇气体传感器

许金宝¹, 王 威², 王 策³

- (1. 吉林工业职业技术学院机电系, 吉林 132013;
2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090;
3. 吉林大学化学学院, 麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 采用电纺丝技术结合高温煅烧制备了铜掺杂氧化锌复合纳米纤维, 并通过 XRD, XPS, SEM 和 TEM 等手段对材料进行表征. 将所得材料作为敏感层构筑了气体传感器, 器件对乙醇蒸气具有很好的传感特性, 特别是当 Cu/Zn 摩尔比为 1:60 时, 由于 Cu 组分的活化作用, 所得传感器不仅具有高灵敏度、快速响应恢复(2 s/7 s)特性及优良的稳定性, 而且在 $5 \sim 10^4 \mu\text{g/g}$ 超大乙醇蒸气浓度范围内都能保持良好的线性关系($R^2=0.99$), 这不仅有利于乙醇实际检测, 而且对宽响应范围及高灵敏传感器的发展具有重要意义.

关键词 电纺丝; 纳米纤维; 气体传感; 线性响应

中图分类号 O649 **文献标志码** A

乙醇蒸气的检测在食品工业、交通安全及医药卫生等领域具有重要意义. 基于半导体材料(如氧化锌和二氧化锡等)的热阻型乙醇传感器应用价值尤为明显^[1,2]. 近年来, 为了提高传感器的性能, 研究者将目光投射到纳米材料, 特别是一维纳米材料, 其具备超大的比表面积和较大的长径比^[3,4]. 然而现有的乙醇传感器往往在乙醇浓度低于 $500 \mu\text{g/g}$ 时就开始出现电信号饱和现象^[3,5,6], 逐渐失去响应信号与浓度间的线性关系, 而这一浓度恰好在评判醉酒的浓度范围内. 这种饱和现象对乙醇蒸气传感器的实际检测极为不利.

建立多元体系是提高器件性能的有效方法^[7,8]. 电纺丝技术是一种制备一维纳米/亚微米纤维的方法, 其工艺简单, 所得材料具有较大的比表面积和长径比. 电纺丝是一种流体加工技术, 通过在纺丝溶液中控制功能组分的比例, 可实现同一纳米纤维体系内多种功能组分的可控复合, 进而有利于传感性能的提高^[9-14]. 铜作为一种过渡金属催化剂, 在催化氧化还原反应方面具有优异的性能^[15,16]. 本文采用电纺丝法制备铜掺杂氧化锌复合纳米纤维, 并利用其构筑了乙醇蒸气传感器. 通过掺杂比例优化, 所得传感器不仅具有高灵敏度、快速响应恢复特性, 而且在 $5 \sim 10^4 \mu\text{g/g}$ 超宽乙醇气体浓度范围内都能保持良好的线性关系, 对乙醇的实际检测具有重要意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合醋酸锌(天津化学品公司); 聚乙烯醇(PVA, $M_w = 70000 \sim 75000$, 北京化学品公司); 曲拉通(Triton-X100, 美国 Aldrich 公司). 极化电源(ES30-0.1P); X 射线衍射仪(XRD, Siemens D5005, Cu $K\alpha$, 40 kV, 50 mA); 扫描电子显微镜(SEM, Superscan SSX-550); X 射线光电子光谱(XPS, ESCLAB-MKII, Mg 为激发源); 透射电子显微镜(TEM, Model JEM-2000EX, JEOL).

收稿日期: 2016-12-12. 网络出版日期: 2017-04-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21304024)资助.

联系人简介: 王 威, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境处理与检测研究. E-mail: psweiwang@aliyun.com

王 策, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米纤维开发及应用研究. E-mail: cwang@jlu.edu.cn

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 铜掺杂氧化锌复合纳米纤维的制备过程:将 0.6 g PVA 加入到 10 mL 蒸馏水中,在 100 °C 下加热搅拌溶解 6 h. 然后向该溶液中依次加入 0.01 g Triton-X100、0.5 g 醋酸锌以及一定量的醋酸铜,铜与锌的摩尔比分别为 0:100, 1:60, 1:40, 1:20. 搅拌 12 h 后形成纺丝溶液. 将上述纺丝溶液装入纺丝喷头中进行电纺丝,阴极与阳极间的距离为 20 cm,所加电压为 18 kV. 最后将获得的电纺丝纤维膜置于马弗炉中煅烧 5 h(600 °C, 空气气氛),去除纤维中的有机成分,同时将金属盐转化为相应氧化物.

1.2.2 传感器制备及测试 将上述所得材料与去离子水按照质量比 100:25 混合成匀浆,涂覆到带有一对金电极的陶瓷管上,然后把镍-铬加热丝插入陶瓷管以形成旁热式气体传感器. 将该器件在 300 °C 的空气中老化 48 h. 传感器的电学性能用 RQ2 智能检测仪(青岛,中国)进行测试. 传感器的响应定义为在干燥空气中的器件电阻(R_a)与在乙醇中器件电阻(R_g)的比值.

2 结果与讨论

通过电纺丝法与高温后处理相结合获得铜掺杂氧化锌复合纳米纤维. 图 1(A) 为不同铜掺杂量的复合材料的 X 射线衍射图谱. 3 个样品都可以观察到 9 个衍射峰,它们可以归属于纤锌矿的 ZnO ^[17]. 谱图中没有 Cu 化合物对应的衍射峰出现,这可能是由于其相对较弱的结晶能力或者过少的质量分数所致^[3]. 复合材料 [$n(Cu)/n(Zn) = 1:20$] 的 X 射线光电谱见图 1(B). 在 Cu_{2p} 区域,出现了以 934.7 和 943.4 eV 为中心的 2 个峰,这一键合状态说明了二价铜的存在^[18].

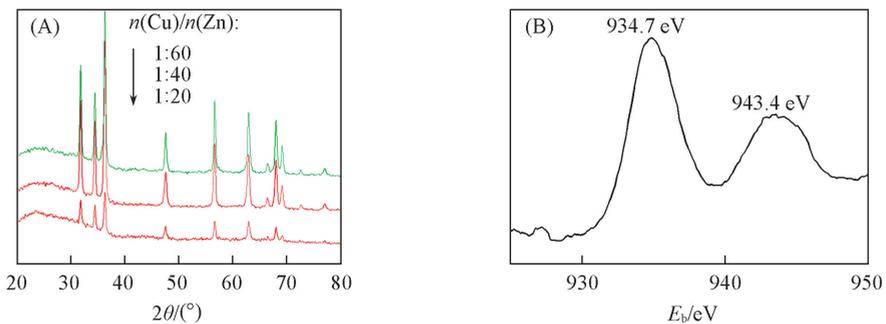


Fig.1 XRD patterns of the composite nanofibers(A) and XPS spectrum of Cu_{2p} for composite nanofibers [$n(Cu)/n(Zn) = 1/60$] (B)

图 2 给出了掺杂不同比例 Cu 的 ZnO 复合纳米纤维的扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电镜照片. 可

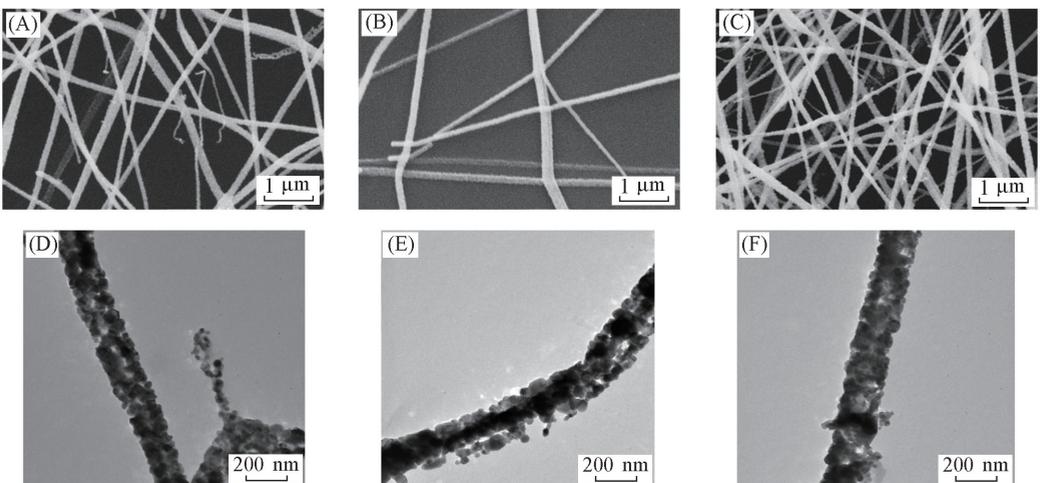


Fig.2 SEM(A—C) and TEM(D—F) images of Cu doped ZnO electrospun nanofibers $n(Cu)/n(Zn)$: (A, D)1:60, (B, E)1:40, (C, F) 1:20.

见, 纤维直径较为均一, 铜掺杂量对纤维形貌的影响不大, 复合纤维是由纳米颗粒堆积而成的纳米多孔结构. 所得旁热式气敏原件的示意图如图 3(A) 所示. 从图 3(B) 可知, 该系列材料对乙醇的最佳响应温度为 300 °C.

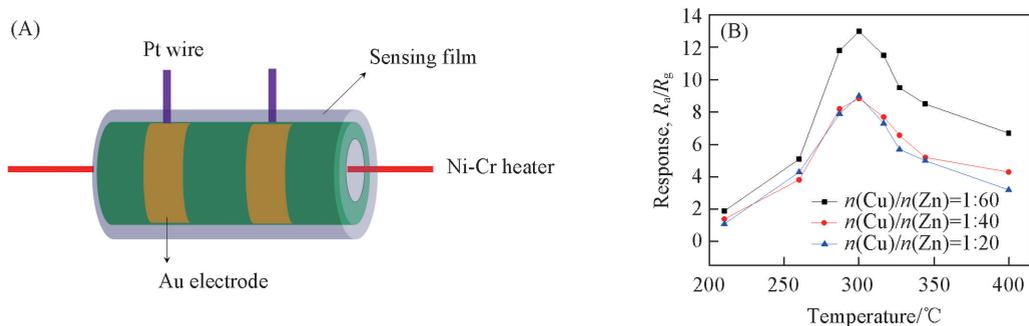


Fig.3 Schematic image of the nanofibers sensor(A) and the effect of temperature on gas response(B)

图 4(A) 为器件气敏响应随乙醇气体浓度的变化曲线. 当 Cu 与 Zn 摩尔比为 1:60 时, 纳米纤维器件的响应值较大, 传感器响应值随着乙醇浓度的增大而线性提高[图 4(B)]. 当乙醇浓度超过 10000 $\mu\text{g/g}$ 时, 传感器信号仍未出现饱和趋势(其它乙醇传感器在 500 $\mu\text{g/g}$ 以下开始出现饱和). 虽然 Cu-ZnO [$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 1:60$] 复合纳米纤维传感器在较低乙醇浓度下不如纯氧化锌的信号强, 但在较高乙醇浓度下却展示了明显的优势. 从图 4(A) 也可以看出, 纯氧化锌乙醇气体传感器的线性响应范围仅为 10~500 $\mu\text{g/g}$, 而 Cu-ZnO [$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 1:60$] 复合纳米纤维传感器在 5~10000 $\mu\text{g/g}$ 浓度范围内器件响应-浓度的线性度可以达到 99.0% [图 4(B) 和 (C)], 这一数值超过文献[3,5,6]的报道, 有利于实际应用中乙醇浓度的检测. 当 Cu 的掺杂浓度进一步提高到 1:40 和 1:20 后, 传感器的响应并没有继续加强, 而是有明显的弱化.

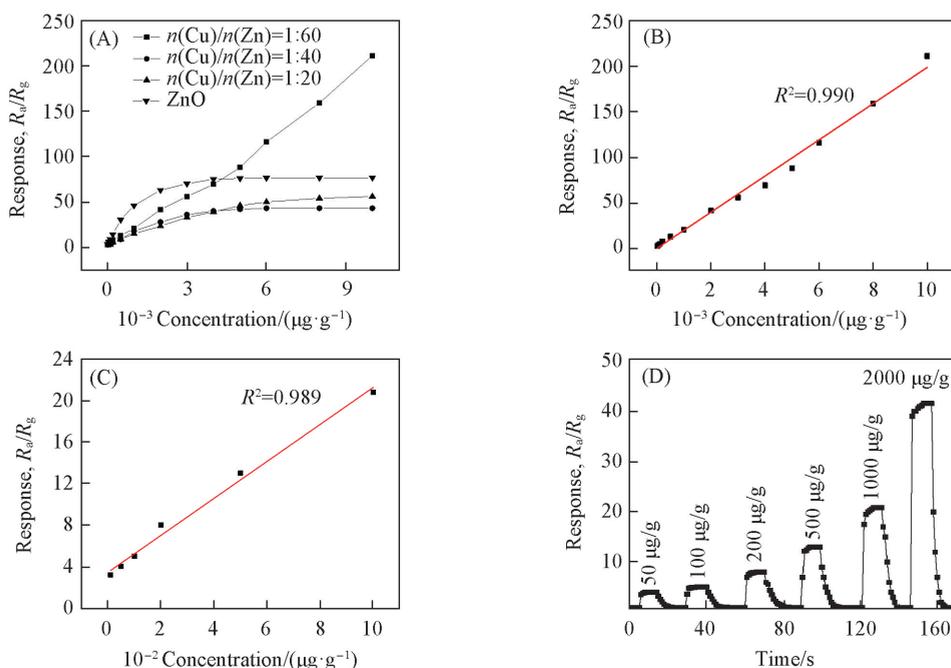


Fig.4 Responses of the sensors vs. ethanol concentration(A), linear fitting of gas response vs. ethanol concentration [$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 1:60$] [5—10000 $\mu\text{g/g}$ (B) and 5—1000 $\mu\text{g/g}$ (C)] and response-recovery characteristics of the composite nanofibers [$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 1:60$] (D)

ZnO 为 n 型半导体, 当 ZnO 置于空气中, 吸附在纤维表面的氧分子就会捕获 ZnO 导带的电子而形成氧离子系(超氧离子、过氧离子等), 增大了纤维本身的电阻. 当乙醇气体引入后, 它会与氧离子系

反应并将电子释放回 ZnO 的导带而提高纤维的导电率. Cu 元素的引入,有可能从 3 个方面影响 ZnO 气体传感器的特性:(1)Cu 元素是很多还原反应中的优良催化剂^[15,16],有可能会在乙醇与吸附氧发生反应时促进反应进行,而增大反应效果;(2)Cu 元素容易与氧结合而形成 CuO, CuO 是 p 型半导体,在纤维中 CuO 会与 ZnO 形成 p-n 结,形成较大的初始电阻,继而在一定程度上促进气体响应值的增大^[3]; (3)当 Cu 的掺杂量较大时, Cu 会覆盖 ZnO 活化位点,阻碍乙醇与 ZnO 表面的反应,致使其敏感特性降低^[3]. 对于 Cu 与 Zn 摩尔比为 1:60 的样品,当乙醇浓度较低时, Cu 的催化效果相对较弱,这样导致第 3 种作用占主体的可能性较大,使其传感特性不如纯 ZnO;当乙醇浓度较高时, Cu 催化作用体现得更为明显,使得气体响应较纯 ZnO 高,进而体现出较宽的线性响应范围. 对于 Cu/Zn 比例较高的样品,第 3 种作用可能会在整个浓度范围内影响较大,而使气体响应降低^[3].

除了较宽的线性响应范围之外,该传感器也具有较好的响应-恢复特性. 图 4(D)为复合纳米纤维乙醇气体传感器 $[n(\text{Cu})/n(\text{Zn})=1:60]$ 的响应-恢复曲线. 当乙醇蒸气浓度为 50, 100, 200, 500, 1000 及 2000 $\mu\text{g/g}$ 时,传感器展现稳定的气体响应,响应值分别为 4, 5, 8, 13, 20.8 和 41.6. 响应时间约为 2 s,恢复时间为 5~7 s. 本器件制备工艺是厚膜工艺,气体的扩散对于器件的敏感性能有着重要的影响,电纺丝氧化物纤维是由纳米颗粒堆积而成的一维结构,气体不仅可以通过纤维之间搭接出来的网孔传输,而且可以透过纤维内部的微孔道,这一结构特点不但能够增大气体渗透速率,还会使小晶粒参与气体反应,继而获得较好的响应恢复特性和灵敏度.

对 Cu-ZnO 复合纳米纤维 $[n(\text{Cu})/n(\text{Zn})=1:60]$ 传感器的稳定性进行了表征,该器件的敏感特性在一个月内在没有明显变化(图 5),这可能得益于纳米纤维敏感材料是经高温退火获得的,退火温度远高于器件工作温度,因此该传感器具有优良的稳定性.

3 结 论

采用电纺丝法制备了铜掺杂氧化锌复合纳米纤维,并采用 SEM, TEM, XRD 及 XPS 等手段对所得纤维的形貌与结构进行表征. 利用复合纤维构筑乙醇蒸气传感器,通过比例优化,使所得传感器不仅具有高灵敏度、快速响应恢复,而且在 $5 \sim 10^4 \mu\text{g/g}$ 乙醇蒸气范围内响应值与浓度的线性关系达到 99.0%. 对乙醇传感器的发展具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] Saboor F. H., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Asgaria M., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2017**, 238, 1070—1083
- [2] Ben A., Boukhachem A., Labidi A., Boubaker K., Amlouk M., *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 693, 490—499
- [3] Wang W., Li Z. Y., Zheng W., Huang H., Wang C., Sun J., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2010**, 143, 754—758
- [4] Wang W., Li Z., Jiang T., Zhao Z., Li Y., Wang Z., Wang C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 6080—6084
- [5] Wan Q., Huang J., Xie Z., Wang T., Dattoli E. N., Lu W., *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 102101-1—3
- [6] Wang W., Huang H., Li Y., Zhang H., Wang Y., Zheng W., Wang C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, 91, 3817—3819
- [7] Korotcenkov G., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2005**, 107, 209—232
- [8] Silva L. F., M'Peko J. C., Catto A. C., Bernardini S., Mastelaro V. R., Aguir K., Ribeiro C., Longo E., *Sensor Actuat. B: Chem.*, **2017**, 240, 573—579
- [9] Wu L. H., Wang B., Wang Q. N., Li C. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(2), 396—402(武凌辉, 汪滨, 王娇娜, 李从举. 高等学校化学学报, **2016**, 37(2), 396—402)
- [10] Zhao Y. Y., Wang H. Y., Li X., Yang Y., Yang M., Wang C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2007**, 28(2), 382—384(赵一阳, 王海鹰, 李响, 杨洋, 杨敏, 王策. 高等学校化学学报, **2007**, 28(2), 382—384)
- [11] Huang H. M., Li Z. Y., Yang F., Wang W., Wang C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2007**, 28(6), 1200—1202(黄绘敏, 李振宇, 杨

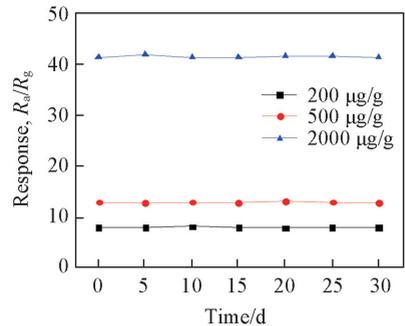


Fig.5 Stability of the sensors

- 帆, 王威, 王策. 高等学校化学学报, **2007**, 28(6), 1200—1202)
- [12] Han Y. Y., Wang W., Song M. X., Li Z. Y., Wang C., Sun J. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(3), 604—607(韩燕燕, 王威, 宋明昕, 李振宇, 王策, 孙景辉. 高等学校化学学报, **2012**, 33(3), 604—607)
- [13] Wang W., Wang K., He J. J., Zhang X. T., Wang C., Zhao Z. W., Cui F. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(6), 1012—1017
- [14] Xiao N., Wen Q., Liu Q. W., Yang Q. B., Li Y. X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2014**, 30(6), 1057—1062
- [15] Papa F., Balint I., Negrila C., Olaru E. A., Zgura I., Bradu C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 19094—19103
- [16] Zhang F., Miao S., Yang Y., Zhang X., Chen J., Guan N., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7665—7671
- [17] Liu B., Zeng H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4430—4431
- [18] Avgouropoulos G., Ioannides T., *Appl. Catal. A*, **2003**, 244, 155—167

Cu Doped ZnO Electrospun Nanofibers for Ethanol Detector with Broad Linear Response[†]

XU Jinbao¹, WANG Wei^{2*}, WANG Ce^{3*}

(1. *Electromechanical Department, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China;*

2. *State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environments (SKLUWRE),*

Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

3. *Alan G MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)*

Abstract Saturation phenomena of sensing signal often appear when target molecular was still at a low concentration, which threatens the gas detection. Herein, Cu doped ZnO composite nanofibers were prepared *via* electrospinning combined with subsequent calcination, and then were characterized by XRD, XPS, SEM, TEM, and so on. The sensors based on Cu doped ZnO composite nanofibers exhibited excellent sensing performance towards ethanol vapor, when the molar ratio of Cu to Zn was 1 : 60. Activated by the Cu dopant, the composite nanofibers presented high responsivity, long-term stability, rapid response and recovery (2 s / 7 s). Notably, the linear range of the sensor for detecting ethanol was 5—10⁴ μg/g, which was much wider than former reports and would be helpful for gas detecting in practical applications.

Keywords Electrospinning; Nanofibers; Gas sensor; Linear response

(Ed.: D, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21304024).