

CuO 纳米颗粒负载钙钛矿型 ZnSnO₃ 微米立方体的气敏性能

刘思瑶, 何金鑫, 钟森霖, 尚奎元, 白金州, 赵思凯, 沈岩柏

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD711; TP212; TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0137-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.016

摘要 为优化构建出气敏性能优异的 ZnSnO₃ 微米立方体材料, 采用水热法制备不同浓度 CuO 纳米颗粒负载的钙钛矿型 ZnSnO₃ 微米立方体, 利用 XRD、SEM 等表征手段对所获产物的晶体结构和微观形貌进行结构分析, 并探讨其作为气敏材料在不同检测条件下对乙醇气体的气敏特性。结构特性结果表明, ZnSnO₃ 微米立方体的棱长为 10 μm 左右, 呈现出分散性良好、形貌均匀一致的结构特性; 所负载的 CuO 纳米颗粒直径约为 50 nm, 相对均匀地分布在 ZnSnO₃ 微米立方体表面。气敏特性结果表明, 优化 CuO 纳米颗粒负载浓度的 ZnSnO₃ 微米立方体在工作温度为 275 °C 时对乙醇气体具有最佳的灵敏度、良好的重现性和较强的选择性。本研究阐明了 CuO 纳米颗粒负载的钙钛矿型 ZnSnO₃ 微米立方体对有毒有害气体的增敏机制, 为矿山有害气体检测提供了一种性能优良的材料。

关键词 CuO 纳米颗粒; ZnSnO₃; 钙钛矿; 气体传感器; 气敏特性

1 引言

随着社会经济的发展, 安全生产的原则已成为全社会的共识。作为国家重要产业的矿山采选作业, 其安全环保问题尤为突出^[1-4]。虽然从近几年的数据来看, 全国矿难事件的发生数量持续下降, 安全生产形势持续稳定向好, 但不容忽视的是, 因有毒有害气体引起的矿难事件占比依然较高^[5]。为了满足矿山有毒有害气体以及作业中产生的气体(如乙醇, 甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化硫等)监测数据的实时采集、预报和处理, 建立有毒有害气体的监控大数据平台, 则必然需要大量高精度、小型化、集成化、低功耗、低成本的气体传感器^[6]。近年来, 基于金属氧化物半导体式的气体传感器, 由于具有灵敏度高、响应速度快、稳定性高等优点, 已成为世界上产量最大、使用最广的气体传感器之一, 有望成为矿山有毒有害气体安全智能化平台的“感知器官”^[7-10]。

虽然近年来金属氧化物半导体式气体传感器已经被用于矿山有毒有害气体的安全检测, 但它仍然存

在着气体选择性差、工作温度要求高、携带不便等不足^[11-12], 严重阻碍了其在矿业气体安全检测方面的大规模应用。因此, 提高矿业安全用气体传感器的选择性、灵敏性和稳定性, 进一步降低功耗及检测装置尺寸, 已经成为矿业安全用气体传感器的研究重点。因此, 开展金属氧化物半导体式矿业安全用气体传感器的应用研究, 对于矿业生产中有毒有害气体的高效实时检测, 保障矿山及矿井安全生产, 显著提高经济效益和社会效益, 实现我国矿山安全智慧化发展具有重要意义^[13]。

ZnSnO₃ 作为一种典型的钙钛矿型氧化物半导体材料, 其应用范围较为广泛^[14]。理想中的钙钛矿呈立方体结构, 位于该立方体顶点处的八个原子为 Zn 原子, 位于面心上的六个原子为氧原子, 由六个氧原子构成的正八面体间隙位置上的为 Sn 原子。当金属原子脱落时, 为了维持钙钛矿的结构稳定, O 原子也会随之脱落, 从而形成氧缺陷, 这会导致阴离子缺失, 使材料的晶体结构发生改变。氧缺陷的形成可以缩小半导体的带隙, 从而使电子转移速率更高, 并提高气

收稿日期: 2023-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(52274255, 51674067); 中央高校基本科研业务费项目(N2201008, N2201004); 东北大学国家级大学生创新创业训练计划项目(220049)

作者简介: 刘思瑶(2002—), 女, 内蒙古赤峰人, 本科生, 主要从事矿业安全用气敏材料和矿物材料功能化研究。

通信作者: 沈岩柏(1978—), 男, 黑龙江密山人, 教授, 主要从事矿产资源安全高效利用、矿山污染物传感监测与危害防治。

体传感器的响应^[15-18]。因此, $ZnSnO_3$ 以其高电子迁移率、高催化性、多活性位点等优点, 已成为目前热度较高的研究对象之一。目前合成 $ZnSnO_3$ 纳米材料的方法主要有水热法、共沉淀法和热蒸发法等。然而, 当前基于 $ZnSnO_3$ 材料的气体传感器仍然存在着气体选择性差、气敏性能弱等不足, 因此亟需对其结构和性能进一步优化, 以满足矿业生产中的实际应用要求^[19-20]。

目前对于 $ZnSnO_3$ 气体传感器的研究多采用贵金属掺杂的方式来提高材料的气敏性能, 但价格相对昂贵、工艺相对复杂, 而金属氧化物掺杂对气敏材料性能的影响研究则略显不足。因此, 本文采用水热法优化制备出 $ZnSnO_3$ 微米立方体材料, 以获得结晶良好、形貌均匀、分散性良好等目标产物的最佳制备条件, 实现气敏材料从陶瓷型-厚膜型-薄膜型-微米材料型的发展; 将 CuO 纳米颗粒负载至 $ZnSnO_3$ 微米立方体表面, 考察 CuO 负载浓度对所获产物结构和气敏特性的影响规律, 并通过 XRD、SEM 等检测手段对所获产物进行结构表征, 以优化构建出气敏性能优异的 $ZnSnO_3$

微米立方体材料, 揭示 CuO 纳米颗粒负载的钙钛矿型 $ZnSnO_3$ 微米立方体的增敏机制。

2 试验方法

2.1 $ZnSnO_3$ 微米立方体的优化制备

称取硫酸锌固体 1.051 8 g、四氯化锡固体 0.862 8 g、六亚甲基四胺固体 0.020 1 g, 将所称取的药品依次溶解于 50 mL 去离子水中, 边磁力搅拌边加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 直至溶液 pH 值达到 12, 继续充分搅拌 1 h 后形成乳白色溶液; 将所得溶液移至 200 mL 的水热反应釜中, 然后将水热反应釜置于烘箱中, 在 160 °C 的水热温度下反应 8 h; 待水热反应釜自然冷却至室温后, 对反应釜中的白色沉淀产物依次使用去离子水和无水乙醇洗涤、离心各三次, 并在 60 °C 温度下烘干 24 h; 产物经烘干后, 将其置于石英玻璃瓷舟中, 并在管式炉中于 400 °C 热处理 4 h; 将热处理后所得产物放入玛瑙研钵中充分研磨, 得到优化制备的 $ZnSnO_3$ 微米立方体。制备流程见图 1。

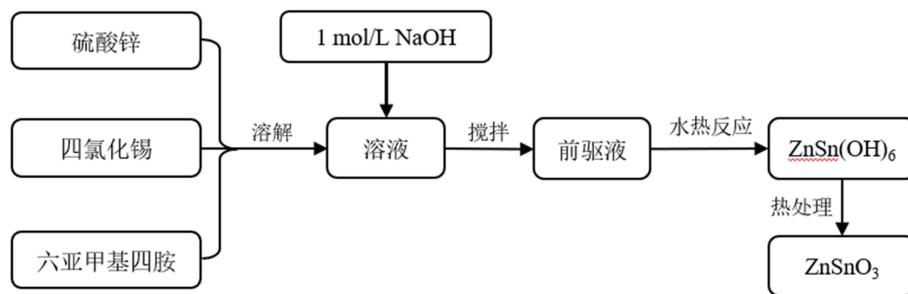


图 1 $ZnSnO_3$ 微米立方体的制备流程
Fig. 1 Preparation process of $ZnSnO_3$ nanocubes

2.2 CuO 纳米颗粒负载 $ZnSnO_3$ 微米立方体的制备

将上述所获 0.5 g 的 $ZnSnO_3$ 微米立方体加入至 30 mL 的无水乙醇中, 然后超声分散 10 min 后形成悬浊液; 在悬浊液中边搅拌边加入一定量的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 粉末, 随后将所获胶体溶液在 80 °C 条件下于油浴锅中持续加热搅拌 1 h 后获得结晶产物; 将上述产物用去离子水和无水乙醇依次洗涤、离心各三次, 然后将所获样品放置于烘箱中在 60 °C 温度下干燥 24 h;

将烘干后得到的样品置于管式炉中在 500 °C 热处理 4 h, 以获得 CuO 纳米颗粒负载的 $ZnSnO_3$ 微米立方体。制备流程见图 2。为了便于描述, 对于 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 负载量分别为 0.5、1.0、1.5 和 2.0 mmol 所获 CuO 纳米颗粒负载 $ZnSnO_3$ 微米立方体产物, 分别简称为 0.5- $CuO-ZnSnO_3$ 、1.0- $CuO-ZnSnO_3$ 、1.5- $CuO-ZnSnO_3$ 和 2.0- $CuO-ZnSnO_3$ 。

2.3 气敏元件制备及气敏特性测定

首先, 将陶瓷管式电极的两条加热丝和 4 条铂金

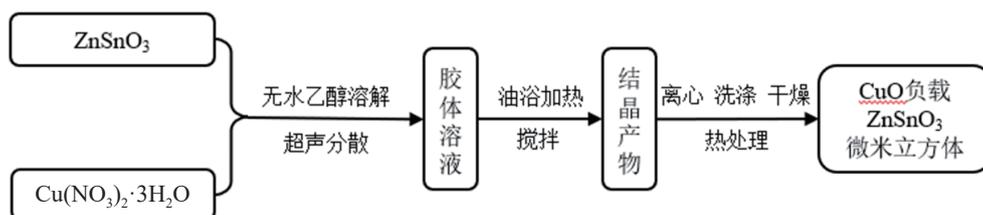


图 2 CuO 负载 $ZnSnO_3$ 微米立方体的制备流程
Fig. 2 Preparation process of CuO -loaded $ZnSnO_3$ microcubes

引线分别焊接至气敏元件基座相应的加热电极和测量电极处;随后,取少量上述所获的 CuO 纳米颗粒负载的 ZnSnO₃ 微米立方体样品粉末至玛瑙研钵内,滴入少量无水乙醇对样品进行分散;待研钵内混合物调为黏稠浆体后,用洁净的毛刷尖端轻轻蘸取样品浆体,均匀地涂覆于陶瓷管式电极表面,完成气敏元件的制备工作。为了改善气敏元件的性能,同时增加气敏元件的稳定性,将其在空气中干燥 30 min 后,转移至气敏元件老化台上于 300 °C 老化 24 h。

采用郑州炜盛电子科技有限公司研制的 WS-30A 型气敏元件测试系统,对上述所获气敏材料进行性能测试。采用静态配气法,待气敏元件在空气中的电阻稳定后,用微型注射器将一定体积的乙醇液体注入到 18 L 的透明测试箱的蒸发装置中,利用风扇使指定浓度的乙醇液体气化并分散均匀,采用电流-电压测试法记录气敏元件的电阻值变化情况。在本研究中,灵敏度 S 定义为气敏元件在空气中的电阻值 R_a 与在乙醇气体中的电阻值 R_g 的比值,比值越大则说明气敏元件的灵敏度越高。

3 结果与讨论

3.1 材料的结构与表征

图 3 所示为不同 CuO 纳米颗粒负载浓度的 ZnSnO₃ 微米立方体的 SEM 照片。从图 3(a,b) 中可以观察到,在优化制备条件下, ZnSnO₃ 微米立方体的棱长为 10 μm 左右,呈现出分散性良好、形貌均一的结构特性。如图 3(c-j) 所示,在 CuO 纳米颗粒负载后, ZnSnO₃ 微米立方体的棱长尺寸有所变化,随着 CuO 负载浓度的增加呈现缓慢减小的趋势,这主要来自于制备过程中高浓度 CuO 对 ZnSnO₃ 微米立方体刻蚀的影响。此外,所负载的 CuO 纳米颗粒直径约为 50 nm,其相对均匀地分布在 ZnSnO₃ 微米立方体的表面,这也使得产物表面更为粗糙,比表面积增大,可以为被检测气体吸附和反应提供更多的活性位点,从而在一定程度上加快气敏反应,提高气敏特性^[21]。

图 4 所示为不同 CuO 纳米颗粒负载浓度的 ZnSnO₃ 微米立方体的 XRD 衍射图谱。从图中可以发现,所有 ZnSnO₃ 样品在衍射角为 35°附近均出现较宽的馒头峰,说明所获材料在热处理过程中由结晶良好的氢氧化物 ZnSn(OH)₆ 转变为无定型的钙钛矿型 ZnSnO₃ 材料^[22]。此外,对于不同浓度 CuO 纳米颗粒负载的样品而言,在衍射角为 39°附近均出现单斜晶型 CuO(JCPDS# 01-1117)的尖锐 (111) 衍射峰,表明经过水热反应和热处理之后, CuO 纳米颗粒成功负载到 ZnSnO₃ 样品表面。

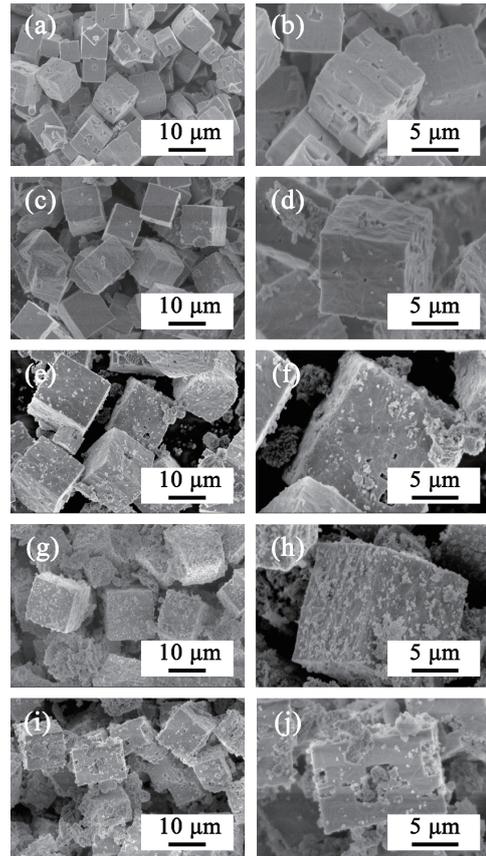


图 3 不同 CuO 纳米颗粒负载浓度的 ZnSnO₃ 微米立方体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ZnSnO₃ microcubes with different concentrations of CuO nanoparticles (a,b) ZnSnO₃; (c,d) 0.5-CuO-ZnSnO₃; (e,f) 1.0-CuO-ZnSnO₃; (g,h) 1.5-CuO-ZnSnO₃; (i,j) 2.0-CuO-ZnSnO₃

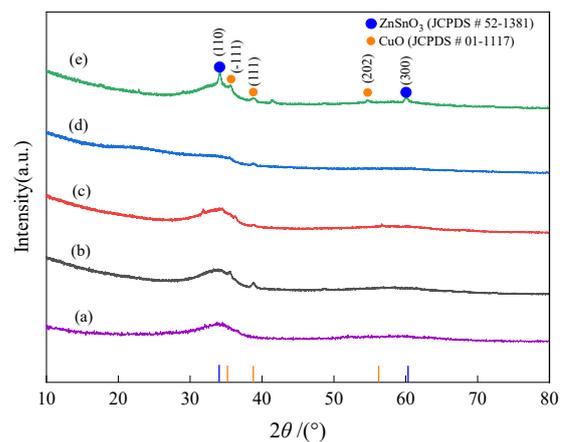


图 4 不同 CuO 纳米颗粒负载浓度的 ZnSnO₃ 微米立方体的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZnSnO₃ microcubes with different concentrations of CuO nanoparticles (a) ZnSnO₃; (b) 0.5-CuO-ZnSnO₃; (c) 1.0-CuO-ZnSnO₃; (d) 1.5-CuO-ZnSnO₃; (e) 2.0-CuO-ZnSnO₃

3.2 材料的气敏特性

3.2.1 工作温度对气敏特性的影响

工作温度是影响气体传感器性能最重要的因素,

它直接影响气敏材料的化学反应活性、气体的吸附/脱附效率以及气体的扩散速度。由于乙醇、甲烷、丙烷、氢气都属于还原性气体，且在实验室中乙醇安全易取，故本实验中以乙醇为代表气体考察气敏材料的气敏特性。图 5 为 ZnSnO₃ 微米立方体在工作温度 250~325 °C 范围内对体积分数 1.0×10⁻²% 乙醇气体的响应-恢复曲线。从图 5 中可以看出，当测试系统中通入乙醇气体之后，ZnSnO₃ 微米立方体的电阻开始下降，并逐渐达到稳定阶段，表现出 n 型半导体的性质。当乙醇气体排出测试系统后，ZnSnO₃ 微米立方体气敏材料的电阻可以快速恢复到其初始的电阻值，表现出良好的响应-恢复特性。在相对较低的工作温度下，乙醇气体在材料表面的解吸速度缓慢，从而导致恢复时间较长。当工作温度为 300 °C 时，ZnSnO₃ 微米立方体的电阻变化幅度最为明显，表明在该工作温度下获得最大的灵敏度。

图 6 所示为 CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体在不同工作温度下对 100×10⁻⁴% 乙醇的响应-恢复曲线。从图 6 中可以发现，所有样品对乙醇的灵敏度均随着工作温度的升高而逐渐增加，并在 300 °C 时获得最大气体灵敏度；随着工作温度的继续升高，气体灵敏度开始下降。产生这种现象的主要原因是，基于 CuO 纳米颗粒负载的 ZnSnO₃ 微米立方体气敏元件在工作温度较低时，其气敏材料表面难以吸附大量的活性氧分子，而且活性相对较低，因此导致灵敏度偏低；

当工作温度升高，气敏材料表面的吸附氧数量增多，气敏反应活性也会提高，使得灵敏度进一步提高；继续提升工作温度，气敏反应速度加快，被检测气体的解吸速度大于吸附速度，因此导致灵敏度逐渐下降。此外，与图 5 中相比，CuO 纳米颗粒的负载可以明显改善 ZnSnO₃ 微米立方体对乙醇气体的气敏性能，其中 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品的灵敏度提升效果最为明显，其灵敏度在工作温度 300 °C 时可达 15.9，在 275 °C 时也可接近 11.8。

图 7 所示为 ZnSnO₃ 和 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在不同工作温度条件下对 1.0×10⁻²% 乙醇的灵敏度。通过

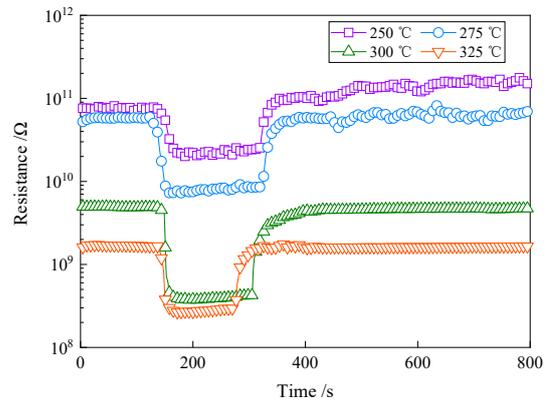


图 5 ZnSnO₃ 微米立方体在不同工作温度条件下对 1.0×10⁻²% 乙醇的响应-恢复曲线
Fig. 5 Response-recovery curves of ZnSnO₃ microcubes to 1.0×10⁻²% ethanol at different operating temperatures

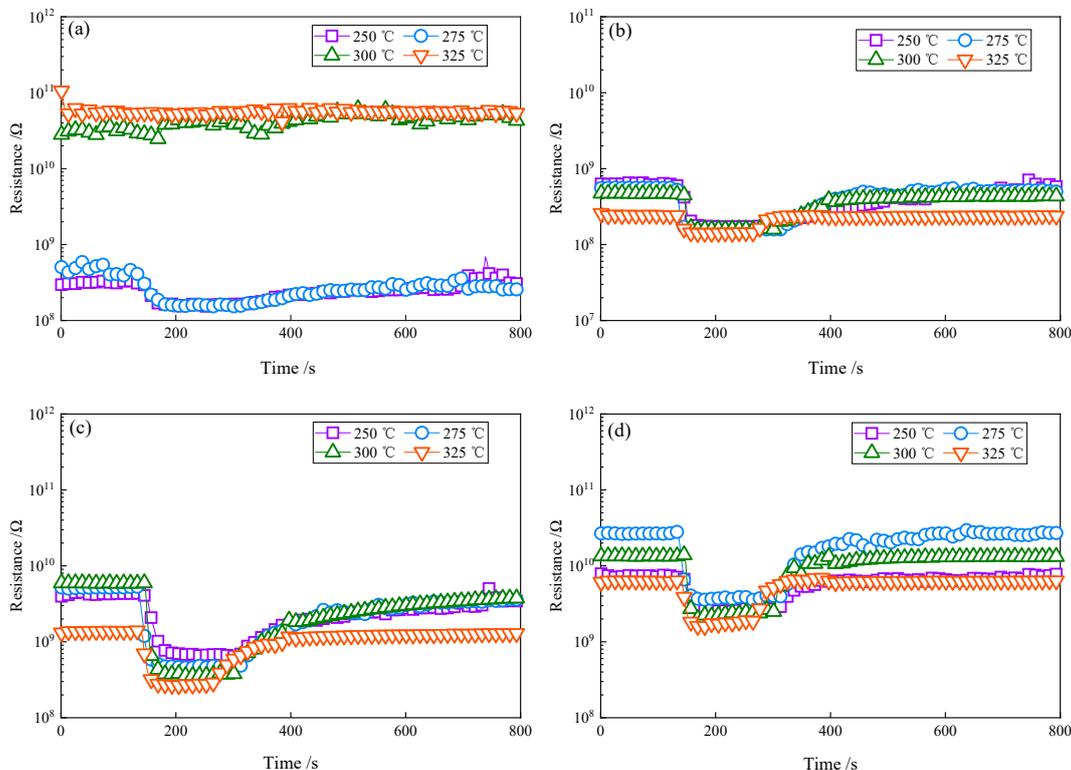


图 6 CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体在不同工作温度下对 1.0×10⁻²% 乙醇的响应-恢复曲线
Fig. 6 Response-recovery curves of ZnSnO₃ microcubes with different concentrations of CuO nanoparticles to 1.0×10⁻²% ethanol at different operating temperatures (a) 0.5-CuO-ZnSnO₃; (b) 1.0-CuO-ZnSnO₃; (c) 1.5-CuO-ZnSnO₃; (d) 2.0-CuO-ZnSnO₃

对比发现, 相较于纯的 ZnSnO₃ 微米立方体, CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体在不同工作温度条件下对乙醇气体的灵敏度均有明显提高, 二者均在工作温度 300 °C 时达到灵敏度的最大值, 但灵敏度在工作温度 275 °C 时的提升幅度最为显著。上述研究结果表明, CuO 纳米颗粒的负载能够有效提升 ZnSnO₃ 微米立方体对乙醇气体的灵敏度以及响应/恢复速度。

通常, 金属氧化物半导体式气敏材料存在获得最大灵敏度的工作温度, 一般认为该工作温度为气敏材料的最佳工作温度。但是在实际的生产生活中, 还需要考虑气敏材料及元件的寿命、对待测气体的响应和恢复速度等问题, 因此对于气敏元件最佳工作温度的要求也有所不同。在本研究中, CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体在最佳工作温度 300 °C 时的恢复速度相较于 275 °C 时的更慢, 因此后续气敏特性考察时的工作温度选择 275 °C。

3.2.2 乙醇浓度对气敏特性的影响

图 8(a) 所示为 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在 275 °C 时对不同浓度乙醇气体的响应-恢复曲线。由图可知, 随着被检测乙醇气体浓度的升高, 该气敏材料的电阻变化幅度也逐渐增大, 表明灵敏度呈现逐渐上升趋势, 结果如图 8(b) 所示。在其他条件一定的情况下, ZnSnO₃ 微米立方体的灵敏度随着乙醇气体浓度的升高而增

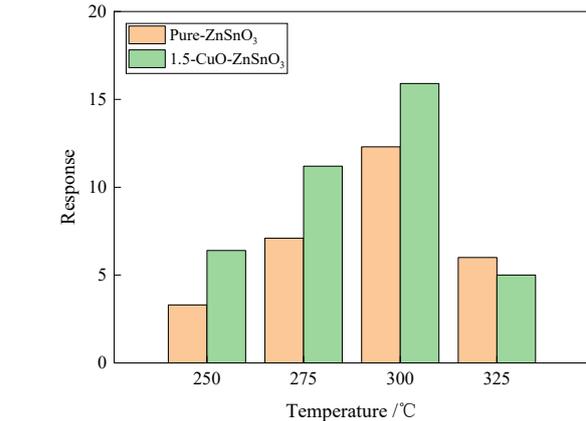
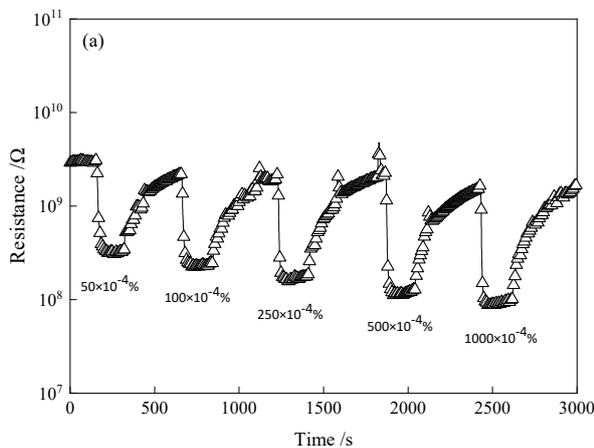


图 7 ZnSnO₃ 和 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在不同工作温度条件下对 1.0×10⁻²% 乙醇的灵敏度

Fig. 7 Responses of ZnSnO₃ and 1.5-CuO-ZnSnO₃ samples to 1.0×10⁻²% ethanol at different operating temperatures

大, 但其增加幅度却随着乙醇气体浓度的升高而减小。这是由于在空气中气敏材料表面的吸附氧数量相对固定, 当乙醇气体浓度较低时, 整体气敏反应速率由乙醇气体的吸附扩散速率所控制; 当乙醇气体浓度逐渐增加时, 整体反应速率逐渐由乙醇气体与吸附氧的反应速率所控制。根据化学反应速度可知, 当工作温度一定时, 反应速率趋近于一个定值, 这使得吸附在气敏元件表面的乙醇气体与吸附氧反应速率逐渐趋于动态平衡状态, 导致气敏元件灵敏度的变化率逐渐减小^[23]。

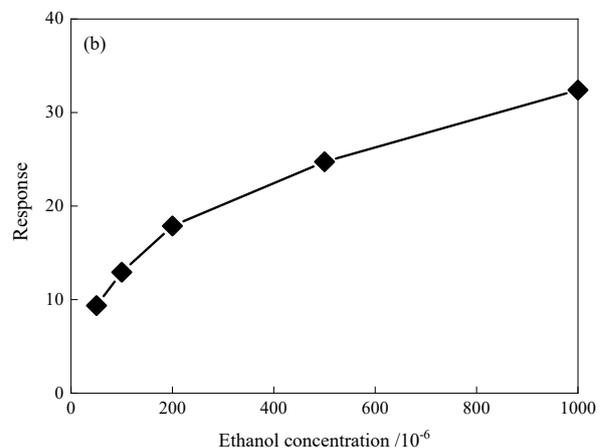


图 8 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在 275 °C 时对不同浓度乙醇气体的 (a) 响应-恢复曲线和 (b) 灵敏度

Fig. 8 (a) Response-recovery curves and (b) responses of 1.5-CuO-ZnSnO₃ sample to different concentrations of ethanol at 275 °C

研究中还发现, 过高浓度的 CuO 纳米颗粒负载还会在一定程度上抑制所获气敏材料的敏感效果, 只有适量浓度的 CuO 纳米颗粒负载才可以起到最优的增敏效果。这是因为适量的 CuO 纳米颗粒负载可以加快乙醇气体在 ZnSnO₃ 微米立方体表面的扩散速度, 为气体的吸附提供了更多的活性位点, 从而使得更多乙醇气体与 ZnSnO₃ 微米立方体表面的吸附氧发生气敏反应, 因此提高了灵敏度。而当 CuO 纳米颗粒的浓

度过高时, CuO 纳米颗粒在材料表面大量聚集, 载流子则主要依靠 CuO 纳米颗粒来提供, 乙醇气体难以与 ZnSnO₃ 微米立方体表面的吸附氧发生反应, 因此灵敏度下降^[24]。

3.2.3 气体选择性考察

图 9 所示为 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在工作温度 275 °C 时对不同气体的灵敏度。由图 9 可知, 该气敏材料对

体积分数为 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 乙醇、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 甲醇、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 丙酮、 $1.0 \times 10^{-1}\%$ 氢气、 $1.0 \times 10^{-1}\%$ 甲烷、 $4.0 \times 10^{-4}\%$ 二氧化氮的灵敏度分别为 11.8、9.3、6.3、4.7、1.1 和 1.0, 表明 CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体对乙醇气体具有较好的气体选择性。

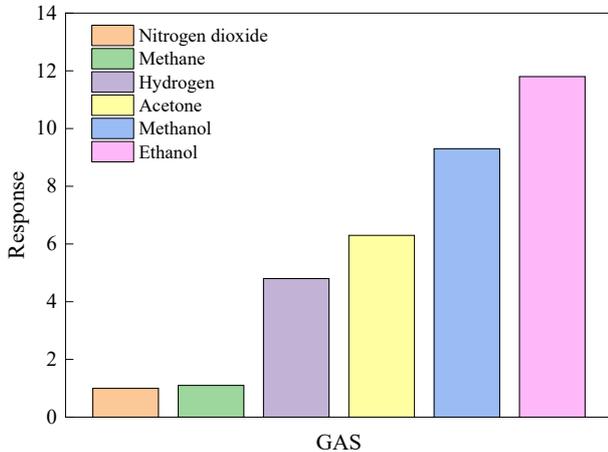


图 9 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在 275 °C 时对不同气体的灵敏度
Fig. 9 Responses of 1.5-CuO-ZnSnO₃ sample to different gases at 275 °C

3.2.4 检测重现性考察

1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在 275 °C 时对相同浓度乙醇气体的重现性考察结果如图 10 所示。从图中可以看出, 该 CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体对连续 5 次通入相同浓度 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 的乙醇气体, 均表现出良好的响应可逆性。在每个响应-恢复周期内, 响应时间和恢复时间基本保持一致, 电阻变化的幅度也基本相同, 表明基于 ZnSnO₃ 微米立方体所制备的气敏元件对乙醇气体具有良好的检测重现性。

4 气敏机制探讨

对于金属氧化物半导体气敏材料而言, 其表面结构和化学性质对其敏感特性的影响极其重要, 材料导带中存在大量的自由电子, 表面存在大量的氧空位, 使该类材料表面具有较强的吸附特性和高反应活性^[25]。作为典型的 n 型氧化物半导体材料, ZnSnO₃ 属于表面控制型材料, 即利用气敏元件电阻的变化检测气体。当 ZnSnO₃ 气敏材料放置于空气中时, 一方面化学吸附氧会捕获 ZnSnO₃ 气敏材料中的自由电子, 使得材料导带中的载流子浓度下降; 另一方面还会诱导材料表面形成电子耗尽层, 导致电子迁移受限, 宏观表现为 ZnSnO₃ 气敏材料在空气中的电阻增加。而当 ZnSnO₃ 气敏材料接触到还原性气体乙醇后, 化学吸附在材料表面的氧离子会和乙醇气体发生气敏反应, 迫使被捕获的自由电子重新回到导带中, 从而使导带中的电子浓度增多, 气敏元件的电阻下降。当体系中的乙醇气

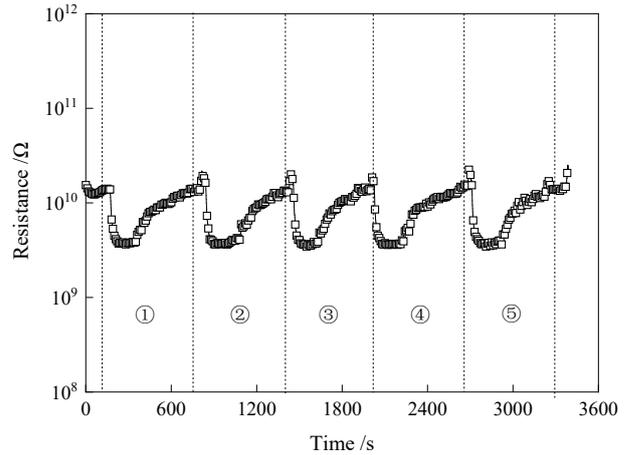


图 10 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在 275 °C 时对 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 乙醇气体的检测重现性

Fig. 10 Reproducibility of 1.5-CuO-ZnSnO₃ sample to $1.0 \times 10^{-3}\%$ ethanol at 275 °C

体被排出后, ZnSnO₃ 气敏材料表面的电子再次被化学吸附氧所捕获, 致使其电阻值又恢复至初始值^[26-27]。

为了改善基于 ZnSnO₃ 微米立方体的气敏特性, 一种途径是增加材料的比表面积以获得更多的反应活性位点; 另一种途径是依靠催化剂颗粒的增敏作用。不同浓度的 CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃ 微米立方体在不同工作温度条件下的电阻变化幅度差异较大, 表明 CuO 纳米颗粒作为催化剂可以提高 ZnSnO₃ 微米立方体气敏材料的表面活性, 特别是适宜浓度的负载有利于提高 ZnSnO₃ 对被检测气体的灵敏度。CuO 纳米颗粒可以为氧气的吸附创造更多的反应活性位点, 使得空气中的氧分子可以更多地吸附在 ZnSnO₃ 微米立方体的表面, 并从气敏材料导带中捕获大量自由电子, 形成大量的化学吸附氧离子^[23]。此外, CuO 纳米颗粒通过催化作用还能够加快乙醇气体在 ZnSnO₃ 微米立方体表面的扩散速度, 使得更多的化学吸附氧与乙醇分子发生反应, 使更高浓度的电子重新返回到材料的导带中, 进而提高 ZnSnO₃ 微米立方体对乙醇的气敏性能。

5 结论

(1) 采用水热法制备出不同浓度 CuO 纳米颗粒负载的钙钛矿型 ZnSnO₃ 微米立方体, 所获产物的棱长为 10 μm 左右, 所负载的 CuO 纳米颗粒直径约为 50 nm, 相对均匀地分布在 ZnSnO₃ 微米立方体表面。

(2) 1.5-CuO-ZnSnO₃ 样品在工作温度 275 °C 时对体积分数 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 乙醇气体的灵敏度可达 11.8, 灵敏度较纯的 ZnSnO₃ 微米立方体有明显提升, 且具有良好的检测重现性和气体选择性。

(3) ZnSnO₃ 微米立方体对乙醇气体的反应机理主要依靠乙醇气体与其表面的吸附氧发生氧化还原反应而发生的半导体导电。CuO 纳米颗粒负载 ZnSnO₃

微米立方体的增敏作用主要依靠电子敏化和化学敏化作用来实现。

参考文献:

- [1] SHEN Y B, LI T T, ZHONG X X, et al. Ppb-level NO₂ sensing properties of Au-doped WO₃ nanosheets synthesized from a low-grade scheelite concentrate[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109036.
- [2] ABDOLLAHISHARIF J, BAKHTAVAR E, NOURIZADEH H. Green biocompatible approach to reduce the toxic gases and dust caused by the blasting in surface mining[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75: 191.
- [3] 许雪梅, 李奔荣, 杨兵初, 等. 基于光声光谱技术的NO, NO₂气体分析仪研究[J]. *物理学报*, 2013, 62: 1-7.
XU X M, LI P R, YANG B C, et al. Research on NO, NO₂ gas analyzer based on photoacoustic spectroscopy[J]. *Journal of Physics*, 2013, 62: 1-7.
- [4] LI T T, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Sub-ppm level NO₂ sensing properties of polyethyleneimine-mediated WO₃ nanoparticles synthesized by a one-pot hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 103-112.
- [5] 郑建军, 王卫忠, 任仲罕, 等. 某金矿有毒有害气体的来源组成及影响因素分析[J]. *金属矿山*, 2013, 42: 148-150.
ZHENG J J, WANG W Z, REN Z H, et al. Analysis of the source composition and influencing factors of toxic and hazardous gases in a gold mine[J]. *Metal Mining*, 2013, 42: 148-150.
- [6] 桂阳海, 赵建波, 王焕新, 等. 水热法制备Co掺杂WO₃气敏材料及其性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31: 26-29.
GUI Y H, ZHAO J B, WANG H X, et al. Preparation and properties of Co-doped WO₃ gas-sensitive materials by hydrothermal method[J]. *Electronic Components and Materials*, 2012, 31: 26-29.
- [7] ZHAO S K, SHEN Y B, HAO F L, et al. P-n junctions based on CuO-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing application[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148140.
- [8] ZHAO S K, SHEN Y B, MABOUDIEN R, et al. Facile synthesis of ZnO-SnO₂ hetero-structured nanowires for high-performance NO₂ sensing application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129613.
- [9] LIU X, ZHANG H M, SONG Y, et al. Facile solvothermal synthesis of ZnO/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites for NO₂ detection at low working temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132025.
- [10] GAUTAM V, KUMAR A, NAGPAL S, et al. Ultrasensitive detection of formaldehyde at room temperature using Si-chip assisted MOS/SiNWs nanocomposite based sensor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 919: 165840.
- [11] 沈岩柏, 张宝庆, 曹先敏, 等. 基片温度对WO₃薄膜的微观结构和NO₂气敏特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25: 740-746.
SHEN Y B, ZHANG B Q, CAO X M, et al. Effect of substrate temperature on the microstructure and NO₂ gas-sensitive properties of WO₃ thin films[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25: 740-746.
- [12] WANG J, DENG H Y, LI X, et al. Visible-light photocatalysis enhanced room-temperature formaldehyde gas sensing by MoS₂/rGO hybrids[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127317.
- [13] LI T T, SHEN Y B, ZHAO S K, et al. Xanthate sensing properties of Pt functionalized WO₃ microspheres synthesized by one-pot hydrothermal method[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4814-4823.
- [14] 魏宇, 姜丰, 张雯. 钙钛矿基气敏传感材料研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37: 27-35.
WEI Y, JIANG F, ZHANG W. Research progress in perovskite-based gas sensing materials[J]. *Materials Reports*, 2023, 37: 27-35.
- [15] WANG Z Y, ZHANG T, HAN T Y, et al. Oxygen vacancy engineering for enhanced sensing performances: A case of SnO₂ nanoparticles reduced graphene oxide hybrids for ultrasensitive ppb-level room temperature NO₂ sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 266: 812-822.
- [16] LEE D, JUNG J, KIM K H, et al. Highly sensitive oxygen sensing characteristics observed in IGZO based gasistor in a mixed gas ambient at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2022, 7: 2567-2576.
- [17] BAI H N, GUO H, FENG C, et al. Light-activated ultrasensitive NO₂ gas sensor based on heterojunctions of CuO nanospheres/MoS₂ nanosheets at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 368: 132131.
- [18] HOU M C, DENG X W, WANG S P, et al. High energy facets and oxygen vacancies guided hierarchical tin dioxide microcubes assembled by cross-stacked nanoslices for ethanol gas-sensing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 164973.
- [19] LIU Y P, ZHU L Y, FENG P, et al. Bimetallic Au/Pt alloy nanoparticles decorated on ZnO nanowires towards efficient and selective H₂S gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132024.
- [20] LI G D, SHEN Y B, ZHOU P F, et al. Design and application of highly responsive and selective rGO-SnO₂ nanocomposites for NO₂ monitoring[J]. *Materials Characterization*, 2020, 163: 110284.
- [21] ZHANG Q B, ZHANG K L, XU D G, et al. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 60: 208-337.
- [22] 舒绍明, 刘邻明, 刘善堂, 等. 偏锡酸锌空心立方体的合成及其乙醇气敏性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39: 141-146.
SHU S M, LIU L M, LIU S T, et al. Synthesis of hollow cubes of zinc meta stannate and its ethanol gas-sensitive properties [J]. *Journal of Wuhan Engineering University*. 2017, 39: 141-146.
- [23] ZHANG W Q, LI G S, CHEN Y X, et al. Dynamic liquid phase deposition of doped nanostructured PANI tube sensor for trace-level NH₃ gas detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127459.
- [24] 徐宇兴, 谭强强, 唐子龙, 等. WO₃基气敏传感器[J]. *化学进展*, 2009, 21: 2734-2743.
XU Y X, TAN Q Q, TANG Z L, et al. WO₃-based gas-sensitive sensors[J]. *Advances in Chemistry*, 2009, 21: 2734-2743.
- [25] 房家骅, 谭秋林, 方明, 等. 掺杂CNT的Fe₂O₃气体传感器对乙醇气敏特性的研究[J]. *传感技术学报*, 2015, 28: 1115-1119.
FANG J H, TAN Q L, FANG M, et al. Study of gas-sensitive characteristics of CNT-doped Fe₂O₃ gas sensors for ethanol[J]. *Journal of Sensing Technology*, 2015, 28: 1115-1119.
- [26] SONG X M, YUAN C X, WANG Y M, et al. ZnO/CuO photoelectrode with n-p heterogeneous structure for photoelectron catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 181-186.
- [27] WEI K F, ZHAO S K, ZHANG W, et al. Controllable synthesis of Zn-doped alpha-Fe₂O₃ nanowires for H₂S sensing[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 994.

Gas Sensing Properties of CuO Nanoparticle—loaded Perovskite—type ZnSnO₃ Microcubes

LIU Siyao, HE Jinxin, ZHONG Senlin, SHANG Kuiyuan, BAI Jinzhou, ZHAO Sikai, SHEN Yanbai

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: ZnSnO₃ microcubes loaded with different concentrations of CuO nanoparticles were prepared by hydrothermal method. The crystal structure and micromorphology of the as-prepared products were characterized by means of XRD and SEM, and their ethanol sensing properties were investigated at different conditions. The structural characteristics results indicated that the edge length of ZnSnO₃ microcubes was about 10 μm and exhibited good distribution and uniform morphology. CuO nanoparticles loaded on the microcubes had a diameter of approximately 50 nm and were uniformly distributed in ZnSnO₃ microcubes. The gas sensing characteristic results indicated that the optimal ZnSnO₃ microcubes loaded with CuO nanoparticles showed the highest response, good reproducibility and strong selectivity to ethanol at an operating temperature of 275 °C. This work clarifies the sensitization mechanism of perovskite-type ZnSnO₃ microcubes loaded with CuO nanoparticles to toxic and harmful gases, providing a high-performance material for detecting harmful gases in mining industry.

Keywords: CuO nanoparticle; ZnSnO₃; perovskite; gas sensor; gas sensing property

引用格式: 刘思瑶, 何金鑫, 钟森霖, 尚奎元, 白金州, 赵思凯, 沈岩柏. CuO 纳米颗粒负载钙钛矿型 ZnSnO₃ 微米立方体的气敏性能[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 137-144.

LIU Siyao, HE Jinxin, ZHONG Senlin, SHANG Kuiyuan, BAI Jinzhou, ZHAO Sikai, SHEN Yanbai. Gas sensing properties of cuo nanoparticle—loaded perovskite—type znsno₃ microcubes[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 137-144.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

沈岩柏(1978—), 男, 黑龙江密山人, 博士、教授、博士生导师。国家高层次领军人才、辽宁省“兴辽英才计划”领军人才、辽宁省“百千万人才工程”百人层次。担任中国硅酸盐学会矿物材料分会副理事长、中国电子学会全国气湿敏传感技术专业委员会委员。主要从事矿产资源安全高效利用、矿山污染物传感监测与危害防治。在国内外期刊发表高水平学术论文 200 余篇, 其中 SCI 收录 150 余篇, ESI 高被引论文 5 篇, h 因子为 39。研究成果获教育部自然科学奖二等奖 1 项(排名 1)、辽宁省自然科学奖二等奖 1 项(排名 4)、绿色矿山科学技术奖一等奖 1 项。