

基于Cu₂O/CNF异质结构的H₂S气体传感研究

张梦瑶¹, 刘爽¹, 厉壬承², 徐一冉¹, 刘晓娜¹, 郭书均¹, 孟沂¹, 王浩霖¹

¹临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

²临沂大学机械与车辆工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2023年4月2日; 录用日期: 2023年5月10日; 发布日期: 2023年5月16日

摘要

本研究报道了一种基于Cu₂O/CNF (碳纳米纤维)异质结构研发的超灵敏H₂S气体传感器。Cu₂O/CNF异质结构通过二维电化学原位沉积法制备。通过对该传感器的表征, 发现该异质结构具有较大的比表面积和清晰的异质界面, 这有助于提高传感器的灵敏度和响应速度。实验结果表明, 该传感器对H₂S气体表现出极高的灵敏度, 响应时间短, 可靠性高。该研究为设计和制备高效的H₂S气体传感器提供了新思路, 并有望应用于环境监测和工业安全等领域。

关键词

H₂S, 电沉积, Cu₂O/CNF异质结构

Research on Sensing of H₂S Based on Cu₂O/CNF Heterostructures

Mengyao Zhang¹, Shuang Liu¹, Rencheng Li², Yiran Xu¹, Xiaona Liu¹, Shujun Guo¹, Yi Meng¹, Haolin Wang¹

¹School of Physics and Electronic Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

²School of Mechanical and Vehicle Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Apr. 2nd, 2023; accepted: May 10th, 2023; published: May 16th, 2023

Abstract

An ultra-sensitive H₂S gas sensor based on Cu₂O/CNF (carbon nanofibers) heterostructures is reported in this paper. Cu₂O/CNF heterostructures were prepared by two-dimensional electrochemical *in-situ* deposition. Through the characterization of the sensor, it is found that the heterostructure has a large specific surface area and a clear heterogeneous interface, which is helpful to improve the sensitivity and response speed of the sensor. The experimental results show that the sensor has a high

文章引用: 张梦瑶, 刘爽, 厉壬承, 徐一冉, 刘晓娜, 郭书均, 孟沂, 王浩霖. 基于 Cu₂O/CNF 异质结构的 H₂S 气体传感研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2023, 12(2): 19-23. DOI: 10.12677/cmp.2023.122003

sensitivity to H₂S gas, short response time and high reliability. This study provides a new idea for the design and preparation of efficient H₂S gas sensors, and is expected to be applied to environmental monitoring and industrial safety.

Keywords

H₂S, Electrodeposition, Cu₂O/CNF Heterostructures

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着环境污染问题的加剧和人们生活水平的提高,对高灵敏、高选择性的气体传感器的需求越来越迫切。硫化氢(H₂S)作为一种有毒、易燃、易爆的气体,已被广泛应用于石化、冶金、制药等领域,其泄漏会对人体健康和生产安全造成严重危害[1] [2] [3]。因此,研发一种高灵敏、高选择性、快速响应、低成本的 H₂S 气体传感器具有重要的现实意义和应用价值。

近年来,基于金属氧化物半导体材料等作为气体传感器的敏感材料备受关注,但存在诸如低灵敏度、选择性不高、响应时间长等问题[4] [5]。另外,工作温度也是决定传感器气体传感性能的最重要因素之一[6]。目标气体分子的扩散强烈依赖于温度,温度的升高可以加速目标气体分子在材料表面的扩散率,从而导致更高的响应。然而,若考虑能源成本和环境安全方面,较低的传感温度是首选。但是绝大多数的金属氧化物半导体传感材料都需要在高温下工作,这阻碍了其在日常生活中的使用。例如 Wang 等人[7]报道了由 p 型 CuO 纳米粒子修饰的 n 型 α -MoO₃ 纳米线组成的 α -MoO₃/CuO 纳米复合材料。在 270°C 条件下,当 H₂S 浓度为 10 ppm 时,纳米复合材料的传感器响应(Ra/Rg = 272)。

纳米复合材料具有高比表面积、界面效应等独特的物理和化学性质,已被广泛应用于气体传感器中。本研究基于 Cu₂O/CNF 异质结构材料,探究其在 H₂S 气体传感中的应用。通过制备、表征以及气体敏感性测试,研究 Cu₂O/CNF 异质结构对 H₂S 气体的响应特性,探究其作为 H₂S 气体传感器的潜力和应用价值。本研究的结果有望为 H₂S 气体传感器的设计和制备提供新的思路和方法。

2. 实验部分

2.1. Cu₂O/CNF 异质结构材料的制备

在本项工作中,我们采用二维电化学原位沉积法制备了 Cu₂O/CNF 异质结构材料。这种方法主要用到的设备有:低温生长室、低温循环水浴、Peltier 元件、显微镜。具体的操作如下:

1) 电解液的配置:称取 0.2416 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 药品,并将药品倒到一个洁净的锥形瓶中,再在锥形瓶中加入 49.9 ml 的去离子水,再加入 100 μ L 硝酸调节其 pH 值。最后在配置好的电解液中加入适量的碳纳米纤维,并放入超声波清洗机中超声 10 分钟,目的是使得碳纳米纤维在电解液中分散均匀。

2) 二维电化学原位沉积法:首先将 18 mm \times 18 mm 的盖玻片放入低温生长室底部的 Peltier 元件上,再在盖玻片上平行放置两个铜箔电极,并利用高精度移液枪取 25 μ L 电解液滴加到盖玻片上,再盖上另一片盖玻片,并密封低温生长室。利用循环水浴将生长室内降温至 -1.9°C,在通过控制 Peltier 元件,使得两盖玻片间的电解液形成一个均匀的冰层。待冰层形成之后,应将循环水浴温度下降 0.3°C,并稳定

15 分钟。在两电极间通入偏置为 0.7 V 的直流电压开始沉积，整个沉积过程大约持续 40 分钟。

3) 当沉积结束后，从低温生长室中取出生长在玻璃片基底上的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ 异质结构，用去离子水冲洗 3 次。制备好的样品放在室温下干燥 3 天便可以进行气敏性测试。

2.2. 传感器的制备与气敏测试

首先是传感器的制备：在本论文中，敏感材料是生长在玻璃片基底上的异质结构纳米线。首先显微镜下观察制备好的样品并寻找有异质结构的位置，并将掩膜板覆盖到异质结构处。放入磁控溅射仪当中进行喷金处理，再取下掩膜板，这时在盖玻片上留下了两块金膜，并且异质结构处没有被金膜覆盖。操作过程如图 1 所示。

气敏性能测试：将制备好的传感器放入密闭的气体测试腔内，再用两条导线分别连接传感器上的两个金膜并与数字源表(2400 Keithley England)相连，如图 1 所示。需要注意的是，在气敏测试开始之前，要检查气敏测试腔的气密性，避免测试结果的不准。

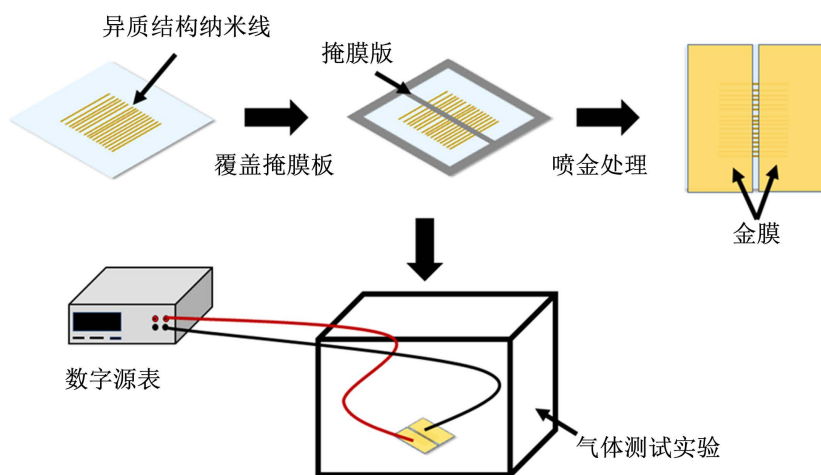


Figure 1. Flow chart for testing gas sensitive properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ heterostructure
图 1. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ 异质结构气敏性能测试流程图

3. 结果与讨论

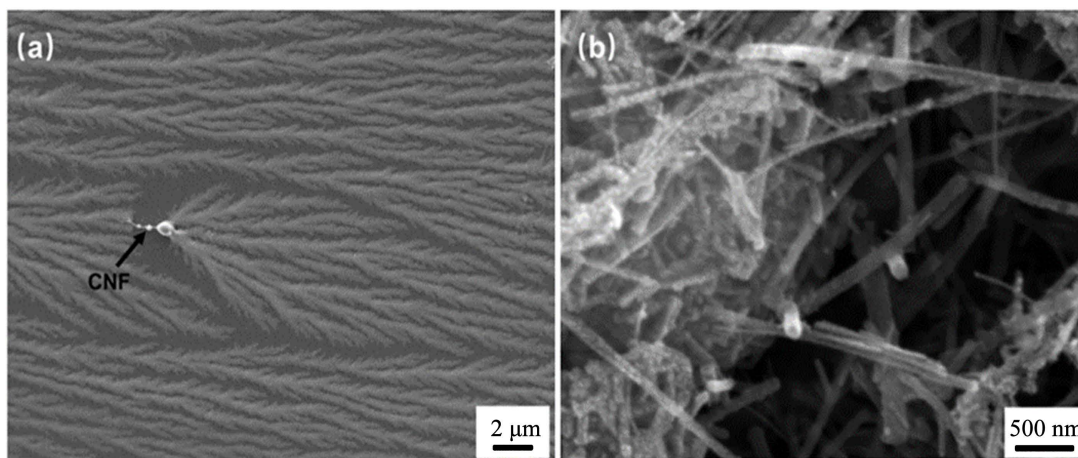


Figure 2. SEM phenogram: (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ heterostructure, (b) CNF
图 2. SEM 表征图: (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ 异质结构, (b) CNF

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ 异质结构材料与纯的 CNF 的 SEM 表征如图 2 所示。从图 2(a)中我们可以看出, CNF 在材料中非常明显, 并且很容易被找到。与其生长机理密切相关: 当生长中的 Cu_2O 纳米线与 CNF 接触时, 纳米线尖端的电荷迅速移动到 CNF 的另一端, 并且 Cu_2O 纳米线在另一端继续生长。此外, 随着 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CNF}$ 异质界面的形成, 电子通过 CNF 的传输受到阻碍。因此, CNF 另一端的 Cu_2O 纳米线的生长受到限制并逐渐停止生长。图 2(b)为实验中所用的 CNF 的 SEM 表征图, 其长度要比较图 2(a)中的 CNF 更长, 我们推测这是由于在电解液配置的过程中的超声使得长的 CNF 都断成短的。

基于 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CNF}$ 异质结构材料在室温下对 20 ppb H_2S 的动态响应如图 3 所示, 从图中可以看出, 异质结构对于硫化氢的响应非常迅速。这主要与其响应机理有关。

传感器暴露在空气中时, 空气中的氧气分子会吸附在传感器表面[8], 并从 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CNF}$ 异质结中捕获自由电子。在不同的温度条件下, 吸附氧的种类不同。方程如下:

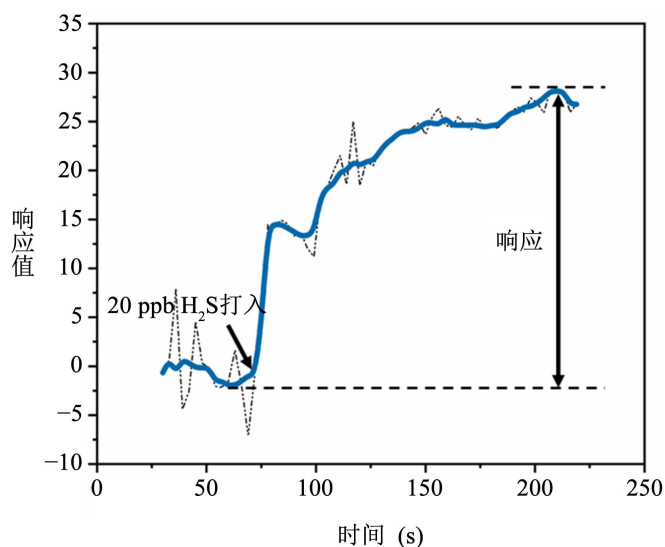
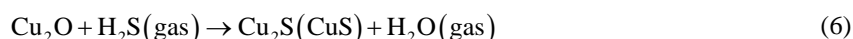
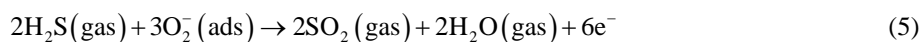
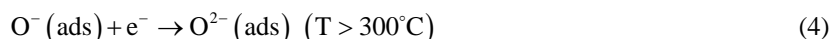
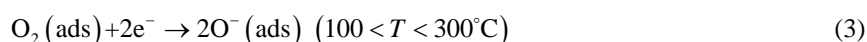
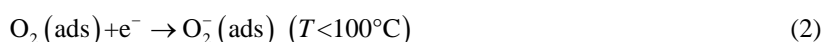


Figure 3. Dynamic response curve of the sensor to 20 ppb H_2S at room temperature

图 3. 传感器在室温下对于 20 ppb H_2S 的动态响应曲线

因此, 在室温下, 吸附的氧主要为 O_2^- 。众所周知, H_2S 是一种还原性气体。当它被注入测试室时, 吸附在材料表面的 O_2^- 会被解吸(见式 5)。因此, 被吸附氧约束的电子将返回到表面, 使得异质结构材料的势垒降低, 进而材料的电阻降低。此外, H_2S 还会在室温下与 Cu_2O 纳米线反应生成金属 Cu_xS (见式 6)。 Cu_xS 作为一种金属物质, 具有优良的导电性[9]。因此, 随着 Cu_xS 的生成, 样品电阻将进一步显著降低。随着 H_2S 浓度的增加, 异质结表面的 Cu_2O 与 H_2S 反应生成更多的 Cu_xS 。异质界面势垒($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CNF}$)转变为欧姆接触($\text{Cu}_x\text{S}-\text{CNF}$), 传感器响应达到最大值。

由于 CNF 的功函数比 Cu_2O 的功函数小, 因此当两种材料相互接触时, 载流子(空穴)从 Cu_2O 转移到 CNF, 直到费米能级达到相等。因此, Cu_2O 的能带向下弯曲, 并在 Cu_2O 一侧的界面处形成空穴耗尽层。这也意味着在 CNF 和 Cu_2O 的界面处形成了异质界面势垒。载流子输运会受到异质界面势垒的阻碍, 导致异质结电阻显著升高。此外, 异质界面势垒对载流子浓度的变化非常敏感, 载流子浓度的微小变化会引起势垒的较大变化。所以当传感器暴露在 H_2S 气体中, 吸附氧释放的电子与 Cu_2O 中的载流子(空穴)结合, 异质界面处的势垒降低, 进而使得传感器的导电性提高。

综上所述, 该传感器优异的灵敏度是基于异质界面势垒调制和 Cu_2O 的硫化反应的协同作用。

4. 结论

综上所述, 本研究成功开发了基于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNF}$ 异质结构的超灵敏 H_2S 气体传感器, 并研究了其响应机制。我们的研究表明, 该传感器的优异灵敏度是基于异质界面势垒调制和 Cu_2O 的硫化反应的协同作用。 Cu_2O 作为传感器的敏感材料, 其表面与 H_2S 分子发生反应, 形成金属性 Cu_xS , 这种反应使得传感器电阻发生变化。同时, CNF 作为载流子传输的通道, 能够提高传感器的电导率。异质结构的形成进一步增强了传感器的灵敏度。因此, 该传感器有望应用于 H_2S 气体的快速检测和监测, 为环境监测和工业安全等领域提供了一种高效可靠的检测手段。

参考文献

- [1] 朱燕群, 刘克俭. 石油加工行业中硫化氢的危害性及安全对策分析[J]. 职业与健康, 2006, 22(16): 1248-1250.
- [2] 魏俊杰, 邓奇根, 刘明举. 煤矿硫化氢的危害与防治[J]. 煤炭技术, 2014, 33(10): 269-272.
- [3] 胡敏. 炼化企业硫化氢危害分析与防护设计若干问题探析[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(9): 59-64.
- [4] 徐定钧. 基于金属氧化物气体传感器的车内有害气体检测研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
- [5] 璩光明, 杨莹丽, 王国东, 等. 金属氧化物半导体气体传感器改性研究进展[J]. 传感器与微系统, 2022, 41(2): 1-4.
- [6] 宋凯. 金属氧化物半导体气体传感器气体检测关键问题研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [7] Wang, T.-S., Wang, Q.-S., Zhu, C.-L., *et al.* (2012) Synthesis and Enhanced H_2S Gas Sensing Properties of $\alpha\text{-MoO}_3/\text{CuO}$ p-n Junction Nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171-172**, 256-262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.03.058>
- [8] 张子悦. 金属氧化物半导体纳米材料的制备及其气敏传感性能的研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [9] Sun, H., Cao, M., Zhang, P., *et al.* (2022) Magnetic-Field-Enhanced H_2S Sensitivity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ Heterostructure Ordered Nanoarrays. *ACS Sensors*, **7**, 1903-1911. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00495>