Cu₂O/GO异质结构对H₂S检测性能的研究

张梦瑶,尹 亮,张品华,崔光亮

临沂大学物理与电子工程学院,山东 临沂

收稿日期: 2024年2月29日; 录用日期: 2024年5月2日; 发布日期: 2024年5月9日

摘要

体内H₂S分子的浓度变化可反映多种疾病发展状况,在心血管疾病、唐氏综合征、肝硬化、糖尿病和癌 症等疾病诊断中发挥着重要作用。石墨烯具有原子厚度的二维共轭结构、巨大的比表面积、优异的导电 性以及稳定性,在H₂S传感领域得到了广泛的应用。基于石墨烯的H₂S传感器灵敏响应度高,检测限低于 100 ppb。本研究通过二维电化学沉积法构建了基于氧化石墨烯(GO)和Cu₂O的异质结构材料,该材料具 有清晰的异质界面和优良的检测性能,可作为制备H₂S气体传感器的材料。以此材料制作的传感器可以 对呼出H₂S气体进行检测和分析,从而进行疾病的快速诊断。

关键词

氧化石墨烯,H₂S,异质结构材料

Study on the Performance of Cu₂O/GO Heterostructure for H₂S Detection

Mengyao Zhang, Liang Yin, Pinhua Zhang, Guangliang Cui

School of Physics and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Feb. 29th, 2024; accepted: May 2nd, 2024; published: May 9th, 2024

Abstract

Changes in the concentration of H₂S molecules in the body can serve as indicators for the development of various diseases, playing a crucial role in the diagnosis of cardiovascular disease, Down's syndrome, liver cirrhosis, diabetes, and cancer. Graphene, owing to its atomic-thick two-dimensional conjugate structure, vast specific surface area, excellent conductivity, and stability, has been found widespread application in the field of H₂S sensing. The H₂S sensor based on graphene exhibits high sensitivity and responsiveness, with a detection limit below 100 ppb. In this study, a heterostructure material based on graphene oxide (GO) and Cu_2O was fabricated using a two-dimensional electrochemical deposition method. The material exhibits a distinct heterostructure interface and demonstrates excellent detection performance, making it suitable for the preparation of H₂S gas sensors. Sensors constructed with this material can effectively detect and analyze exhaled H₂S gas, facilitating the rapid diagnosis of diseases.

Keywords

Graphene Oxide, H₂S, Heterogeneous Structural Materials

Copyright © 2024 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/

CC O Open Access

1. 引言

硫化氢是一种无色、有剧毒性的无机化合物,在低浓度时有臭鸡蛋气味,浓度极低时有硫磺味,与 空气混合后可形成爆炸性混合物。人们对于其的早期研究主要集中在对水的污染以及工业废气对大气的 污染,当空气中 H₂S 浓度达到 5 ppm 时,会刺激呼吸道和眼睛,引起头痛。人体一次性吸入过量硫化氢 气体可影响细胞的有氧呼吸而导致急性中毒死亡[1]。近年来,越来越多的研究发现硫化氢在哺乳动物体 内广泛存在,它作为一种内源性信号分子参与人体内多个系统循环并起调节作用。硫化氢参与多种中枢 神经系统活动,其浓度水平可以被认为是多种疾病诊断的指标,如心血管疾病、唐氏综合征、肝硬化、 糖尿病和癌症等。及时监测人体内硫化氢含量的变化是预防疾病的重要途径之一。因此,有必要构建一 款微型生物硫化氢气体传感器,以便实现人体内硫化氢气体的快速检测。

实验室中常用的生物 H₂S 检测方法主要有碘滴定法、亚甲基蓝比色法、色谱法、荧光法、化学发光 法和电化学生物传感器法[2]。在检测气体的各类传感器中,半导体传感器具有成本低、制造简单、响应 度高、响应快、恢复时间短、长期稳定等优点,是监测 H₂S 的重要检测方法。国内研究者主要从气敏材 料、微观结构设计、贵金属掺杂等方面来提升半导体式气体传感器的检测性能。胡明江等人[3]报道了一 种基于 SnO₂/CuOp-n 异质结复合材料制备的纳米纤维气体传感器,将金电极以及气敏薄膜印制在刚性基 底 Al₂O₃陶瓷表面,对薄膜厚度进行敏感性能研究,制备出了在室温 25℃选择性好、响应大的传感器。 李光耀等人[4]报道了一种基于多元壳层结构的硫化氢传感器,该传感器可对 0.2~150 ppm 范围内的 H₂S 表现出良好的线性关系,但工作温度需满足 200℃。目前所研究的气体传感器大多数都是基于无机金属 氧化物半导体的传感器,例如基于氧化锌、Fe₂O₃、SnO₂、WO₃等金属氧化物的传感器,这类传感器长期 稳定且制备简单,但它们也有对气体灵敏度不高、缺乏选择性等缺点,且只能在 200℃~500℃的高温下 工作[5]。

基于碳衍生物的气体传感器作为一种替代方案受到了极大的关注,石墨烯及其衍生物具有热稳定性和超导性,同时具有极大的表面积,在低温下具有较好的载流子迁移率[6]。氧化石墨烯(GO)是常见的石墨烯衍生物,是杂化轨道为 sp²、sp³的碳原子组成的混合体,其面内以及边界上有大量含氧官能团,这个特点使其具有亲水性和水溶性且可为与之共价的生物活性物质提供结合位点。本项目通过纳微结构阵列的生物应用针对性结构设计,构建基于氧化石墨烯和 Cu₂O 的超灵敏的硫化氢气体信号分子敏感材料,通过调节材料的形态和微观结构来降低操作温度,实现低温环境下硫化氢气体的快速检测。

2. 实验试剂与方法

1) 配置实验试剂

配置 20 ml 浓度为 20 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂溶液,然后滴加 20 μl HNO₃,并将其与离心处理好的石墨 烯按照一定比例混合,得到异质材料电沉积溶液。将配置好的溶液进行超声处理,以便于石墨烯团簇更 好分散在沉积溶液中,方便异质结构的形成。

2) 构建二维异质结构材料

在 peltier 元件上放置洗净的硅片,再将经超声处理洗净的玻璃片放置在硅片上方,将准备好的铜电 极以 5 mm 左右的间距平行放置于玻璃片上。使用量程为 20~200 μL 的精密移液枪,取 30 μL 配置好的 溶液滴加在两电极之间,轻轻盖上盖玻片,尽量减少气泡产生。封闭生长室,通过低温循环水浴控制生 长室温度,根据溶质分凝,两铜电极之间形成一层富含铜离子的均匀冰层。小幅度降温大约 6 分钟使冰 层更加稳定,随后调节双路任意波形发射器,为铜电极施加 300 mv 电压,开始进行电沉积过程。此电解 液层中的 Cu²⁺在阴极处被还原并朝向阳极铜电极开始堆积,该材料穿过氧化石墨烯进行化学电沉积,形 成二维 Cu₂O/GO 异质结构材料。

3) 对样品进行性能测试

选取生长情况良好的异质结,使用掩膜版覆盖处理,通过离子溅射仪对制备好的测试器件进行 Au 金属溅射。利用电学测试仪器对制作好的器件进行性能表征测试,系统地测试该异质结构材料对于 H₂S 气体的选择性以及线性响应度。

3. 结果与讨论



Figure 1. SEM image of Cu₂O/GO nano-micro heterostructures 图 1. Cu₂O/GO 纳微异质结构材料的 SEM 形貌图

本实验利用二维电化学沉积法构建了具有清晰界面的 Cu₂O/GO 异质结构材料,该材料的扫描电子显 微镜(SEM)如图 1 所示。从图 1 中可以看出,生长中的 Cu₂O 纳米线与石墨烯相接触时,纳米线尖端电荷 直接通过 GO 并且在 GO 的另一端继续生长。Cu₂O/GO 异质结构界面形成后,电子通过 GO 的传输受阻,通过石墨烯生长的纳米线的生长也会受到限制,并且逐渐停止生长。由于该复合材料生长机理的特点,石墨烯在材料中极其明显,易被发现。

图 2 中左图为异质结构暴露在空气中的电流 - 电压(I-V)特性曲线,其非线性特性也证明了异质结构的生成,当电压达到 0.7 V 时,曲线斜率明显上升,故在测试其气体响应时采用恒定电压 0.7 V。图 2 中

右图为材料在空气中与暴露于 H₂S 气体后的前后 I-V (Log 形式)特性对比图像,由于材料响应后的电流变 化较大,为了更加直观的看出前后变化,故采用 Log 形式展现。



Figure 2. The I-V curve of Cu₂O/GO nano-micro heterostructure before H₂S gas is introduced (left); Comparison of Cu₂O/GO nano-micro heterostructure I-V curves before and after H₂S gas is introduced (right)
图 2. 通入 H₂S 气体前 Cu₂O/GO 纳微异质结构的 I-V 曲线(左图); 通入 H₂S 气体前、后 Cu₂O/GO 纳微异质结构的 I-V 曲线对比(右图)

图 3 为 Cu₂O/GO 纳微异质结构暴露于 10 ppm H₂S 气体环境下的电流一时间(I-T)特性曲线。由于通入 H₂S 气体后, H₂S 与材料表面发生化学反应使 Cu₂O 材料表面的空穴减少,同时生成类金属 Cu_xS (x = 1, 2),这两种情况都会致使材料电阻降低。从图中可以看出,随着时间的推移,材料的导电性能明显提升,最高响应度达到 6589。此处响应度定义为(Ig-Ia)/Ig,其中 Ig 和 Ia 分别为纳微异质结构暴露于 H₂S 气体和环境气体中时的电流。



Figure 3. The I-T curve of Cu₂O/GO nano-micro heterostructure to H₂S gas 图 3. Cu₂O/GO 纳微异质结构对 H₂S 气体的 I-T 响应曲线

接下来, 传感器响应对 H₂S 浓度的依赖关系如图 4 所示, 传感器在 H₂S 浓度为 0.1、0.5、1、5、10、15、20 ppm 时进行测试, H₂S 浓度与响应值的理论关系为 y =550.265x + 209.756, 拟合质量 R² = 0.977。 拟合结果表明, 响应值之间存在显著的线性相关性。



Figure 4. The linear response of Cu₂O/GO nano-micro heterostructure to H₂S gas 图 4. Cu₂O/GO 纳微异质结构对 H₂S 气体的线性响应

 Cu_2O 和 GO 两种材料的结合产生了具有独特性能的异质结,可用于气敏检测。在空气中时,O₂ 被吸附到 Cu₂O/GO 异质结构材料表面,捕获材料表面的电子,生成 O₂ 并化学吸附在材料表面,进而导致材料表面空穴增多,在异质结处形成更强的势垒。通入 H₂S 后,H₂S 气体接触到 Cu₂O 和石墨烯,气体分子被吸附到材料表面,与 O₂ 反应释放电子,使得 Cu₂O 材料的电子被归还。Cu₂O 材料表面的空穴减少,相较于暴露于空气中时 Cu₂O 与 GO 之间的势垒降低,电荷通过阻力减小。另一方面,H₂S 气体与 Cu₂O 发生化学反应生成类金属 Cu_xS (x = 1, 2),材料电阻进一步下降。有关反应式如下:

 $O_2 + e^- \rightarrow O_2^ H_2S + O_2^- \rightarrow SO_2 + H_2O + e^ H_2S + Cu_2O \rightarrow Cu_2S + H_2O$

4. 结论

本研究通过二维电化学沉积方法制备了具有清晰界面的 Cu₂O/GO 纳微异质结构材料, 对制备的异质结构进行了性能表征测试, 证明了该材料对 H₂S 气体的检测限低于 100 ppb。Cu₂O/GO 异质结构材料与 H₂S 气体作用,得到的类金属 Cu_xS 与 GO 形成电荷传输的通道,极大地提高了纳微异质结构材料的电导率,表现出对 H₂S 气体的强敏感性。该传感材料在环境监测、医疗卫生、食品安全领域具有显著的应用前景。

参考文献

- El-Shaheny, R., Belal, F., El-Shabrawy, Y., et al. (2021) Nanostructures-Based Sensing Strategies for Hydrogen Sulfide. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 31, e00133. <u>https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00133</u>
- [2] Sun, H., Chen, M., Tian, X., et al. (2022) In Situ Deposited Cu₂O/NiO Nanoarrays Sensors for Bio-H₂S Detection in Blood. Journal of Applied Science and Engineering, 26, 903-910.
- [3] 胡明江, 王忠. 基于 SnO₂-CuO 纳米纤维的薄膜型 H₂S 传感器研究[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1315-1321.
- [4] 李光耀. 基于金属氧化物纳米复合膜硫化氢气敏传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 长沙理工大学, 2019.
- [5] 尹嘉琦, 沈文锋, 吕大伍. 金属氧化物半导体 MEMS 气体传感器研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(1): 30-43.
- [6] Hingangavkar, G.M., Kadam, S.A., Ma, Y.R., *et al.* (2023) MoS₂-GO Hybrid Sensor: A Discerning Approach for Detecting Harmful H₂S Gas at Room Temperature. *Chemical Engineering Journal*, **472**, Article ID: 144789. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144789