

ZnO/In₂O₃复合材料增强乙醇气敏性

程 硕

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年1月15日; 录用日期: 2025年2月15日; 发布日期: 2025年2月25日

摘 要

乙醇气体传感器的开发研究近年来引起了广泛的关注。调制传感材料的结构和表面性能是制造金属氧化物半导体气体传感器的主要考虑因素。本文采用电化学沉积的方法, 制备了表面生长In₂O₃颗粒的ZnO纳米棒材料, 材料平均长度2~3 μm, 分散度良好。系统地研究了ZnO纳米棒材料的气敏性能。气敏结果表明, 制备的气敏材料性能比单独的材料更好, 在270℃下, 对100 ppm的乙醇响应为42.3。是电沉积制备的纯ZnO纳米棒的7.8倍左右, 同时有着更好的选择性。

关键词

电沉积, 乙醇, 气敏检测, 异质结构

Enhancement of Ethanol Gas Sensitivity by ZnO/In₂O₃ Composite Materials

Shuo Cheng

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 15th, 2025; accepted: Feb. 15th, 2025; published: Feb. 25th, 2025

Abstract

The development and research of ethanol gas sensors have attracted extensive attention in recent years. Modulating the structure and surface properties of sensing materials is the main consideration for manufacturing metal oxide semiconductor gas sensors. In this paper, ZnO nanorod materials with In₂O₃ particles grown on the surface were prepared by electrochemical deposition. The average length of the materials is 2~3 μm, and the dispersion is good. The gas sensing properties of ZnO nanorod materials were systematically studied. The gas sensing results show that the performance of the prepared gas sensing materials is better than that of the individual materials. At 270°C, the response to 100 ppm ethanol is 42.3. It is about 7.8 times that of pure ZnO nanorods prepared

by electrodeposition and has better selectivity at the same time.

Keywords

Electrodeposition, Ethanol, Gas Sensing Detection, Heterostructure

Copyright © 2025 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

氧化锌(ZnO)作为一种重要的半导体材料,是一种 n 型半导体,因其化学稳定性较高,并且电子迁移率也较高,稳定且无毒。氧化锌表面吸附有氧分子,氧分子可以形成电离态,能够从氧化物的导电带中捕获电子,在氧化物表面形成耗尽层[1]。在金属氧化物半导体气体传感器领域展现出潜在的应用前景,已成功应用于光催化剂和有机污染物的降解等不同领域。其优异的物理化学性质在气体传感领域显示出巨大的应用潜力。基于金属氧化物半导体的气体传感器因其成本低、制备简单、操作方便而引起了人们的广泛关注[2]。调制传感材料的结构和表面性能是本文制造金属氧化物半导体气体传感器的主要考虑因素。

Sun 等人本研究采用静电纺丝法合成了直径约 60 nm 的 ZnO 纳米纤维薄膜,在 210℃至 330℃的温度范围内暴露于氢气时,ZnO 纳米纤维薄膜的电阻增加。检测到了特殊的气敏机制[3]。Chao 等人以活性炭纤维(ACF)为有效模板,同时合成了 ZnO/碳纳米多孔纤维。发现 ZnO/C 纳米多孔纤维具有更好的气敏特性[4]。Myung Sik Choi 等使用传统的溶剂热方法合成了多孔(孔隙率:~16%,平均孔径:~60 nm) ZnO 纳米片(厚度:~80 nm),以研究 NO₂ 气敏特性。多孔 ZnO 纳米片触发了高灵敏度的 NO₂ 气体检测。在基于多孔 ZnO 纳米片的气体传感器中观察到 200℃时 2.93~0.5 ppm 和 74.68~10 ppm NO₂ 气体的响应。此外获得了改进的传感特性,对 NO₂ 气体具有高选择性、合理的稳定性以及即使在存在水蒸气分子的情况下也具有高响应性[5]。Shivani Dhall 采用一步合成氧化锌(ZnO)纳米路来制造 CO 气体传感器。该传感器被发现具有约 8%的灵敏度,在 50℃时响应时间约为 10 秒。首次报道了在 50℃下以良好的灵敏度检测 15 ppm CO [6]。Jingjing Liu 制备了独特的纳米级 Pt 装饰的分层 ZnO 微球。与原始 ZnO 微球和 Pt-C-ZnO (沉积在商业 ZnO 上的 Pt 纳米颗粒)相比,所获得的 Pt-ZnO 在较低的工作温度(200℃),更好的选择性和长效性方面表现出最佳的 TEA 气敏性能。长期稳定性。值得注意的是,Pt-ZnO 传感器对 100 ppm TEA 的响应值高达 242 [7]。Jae-Hun Kim 提出了基于 Pt 和 Pd 功能化的 ZnO 纳米线(NW)自加热模式的选择性甲苯和苯气体传感器。改变初始溅射金属层的厚度(5 和 10 nm)和退火温度(500℃~750℃)以优化 Pt 纳米颗粒(NPs)的形成,从而优化 UV 照射时间以在表面上获得分离的 Pd NPs 结晶 ZnO NWs 的表面。经过一系列的气敏研究并在自热模式下优化了气敏传感器,Pt 和 Pd 官能化的 ZnO NW 分别显示出对甲苯和苯气体的最敏感响应[8]。Sheng-Joue Young 通过 X 射线衍射,场发射扫描电子研究了氧化锌(ZnO)和铂纳米颗粒(Pt NPs)修饰的 ZnO 纳米棒(Pt/ZnO NRs)的结晶度,结构和光学性质。显微镜和光致发光光谱。通过直流(DC)磁控管溅射 0 和 30 s,制备了修饰 Pt NPs 的 ZnO NR。基于 ZnO 和 Pt/ZnO NR 的气体传感器一致,稳定且可重复。ZnO 和 Pt/ZnO NR 传感器在 1000 ppm 甲醇气体浓度和 270℃的工作温度下的灵敏度分别为 1.34%和 121.03% [9]。

本文采用电沉积的方法,通过简单的电化学沉积,制备了表面生长 In₂O₃ 颗粒 ZnO 纳米棒。增加了

材料的活性,提高了材料的气敏响应。

2. 实验

2.1. 材料

硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $\geq 99\%$ 、HMTA 六亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、去离子水、药品购自 Aladdin 化学品有限公司。

2.2. 材料合成

在电场的帮助下,用电沉积的方法在测量电极上选择性地生长氧化锌 NRs 复合材料,铜网测量电极作为阴极,铂片作为阳极,氯化银电极作为参比电极。整个浸泡在电沉积溶液中。溶液制备首先将 0.003 mol 硝酸锌加入 500 mL 去离子水中溶解,搅拌十分钟后加入 0.003 mol HMTA 粉末搅拌十分钟至溶解。再加入所需要的量的硝酸铟粉 50% (对比硝酸锌)搅拌一段时间后制成电沉积溶液。在 75°C 下加热,在氧化锌纳米棒直流生长控制中,测量电极以 -0.5 V 的直流负电压相连(由直流电源 chi800D 产生),两小时后,改变负电压至 -1.6 V 持续 25 min。将铜片测量电极从溶液中取出,用去离子水洗涤,干燥。将所得产物在 500°C 下煅烧 2 小时,得到的产物我们记 S50。只进行第一次电沉积的纯 ZnO 材料记 S0。过程如图 1。

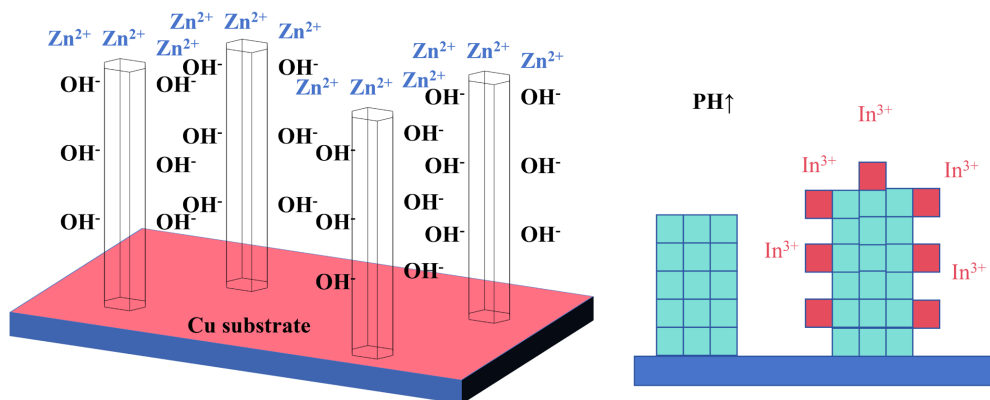


Figure 1. Process of electrodepositing S50 material
图 1. 电沉积 S50 材料过程

2.3. 表征

利用透射电子显微镜(FEI Tecnai F20),对样品的微观结构进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, Hitachi)对样品的晶体结构进行了表征。

2.4. 气体传感器的制作与测量

取每组实验 20 片铜网放入去离子水中超声,得到的沉淀制成浆料涂覆在电极上。将涂层电极在室温下干燥 24 小时以增强其稳定性。利用动态测试系统对传感器的传感性能进行了研究,使用模拟空气(80% N_2 和 20% O_2)作为背景气体。试验系统的温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。模拟空气和目标气体进行了动态混合。正丁醇、 NO_2 、一氧化碳、二甲苯被用作交叉比较传感特性的目标气体。气体传感器响应性被定义为目标气体(R_g)和混合模拟空气(R_a)时传感器的电阻比($S = R_g/R_a$ 或 $S = R_a/R_g$)。响应/恢复时间定义为 90%的总电阻变化所需的时间。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形态分析

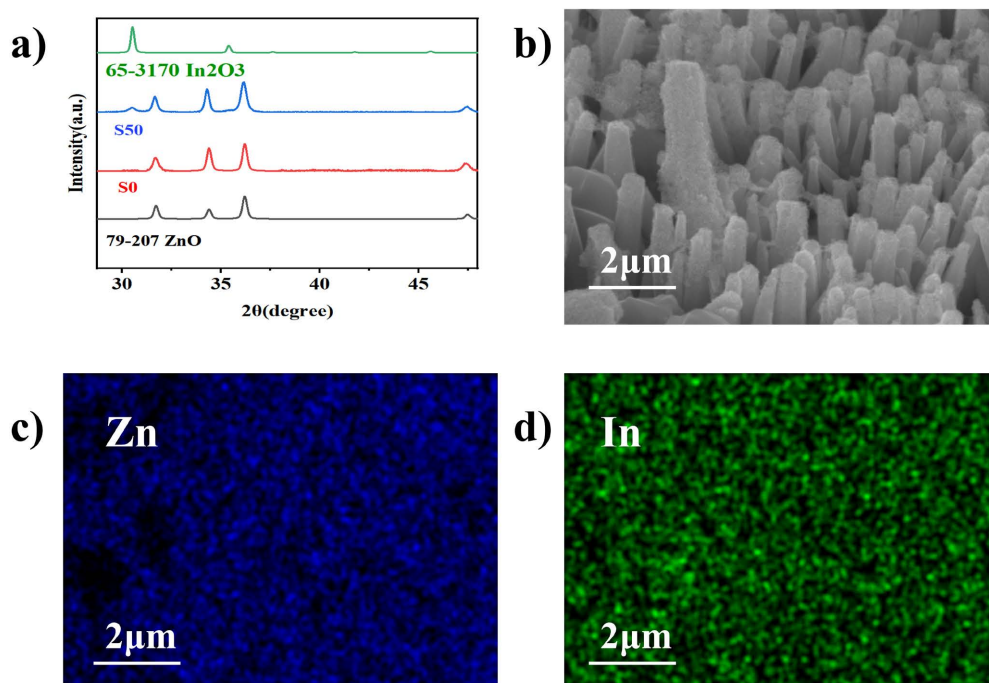


Figure 2. (a) X-ray diffraction patterns of S0, S50; (b) SEM images of S50; (c) (d) The element mappings of S50
图 2. (a) S0、S50 的 X 射线衍射图谱; (b) S50 的扫描电子显微镜图像; (c) (d) S50 的元素分布图

如图 2(a) 为材料退火后的 XRD 图像, S0 样品的衍射峰均与标准 ZnO (JCPDS No.79-207, 空间群为 P63mc, 晶格参数为 $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) 相匹配良好, 未检测到杂质, 表明所得样品为高纯度 ZnO。与纯 S0 样品相比, 表面生长 In_2O_3 颗粒的 S50 材料观察到与 In 元素相关的特征峰。除了典型的六边形 ZnO 衍射峰外, 其余均可根据 JCPDS 卡 No.65-3170 很好地指向立方 In_2O_3 。此外, XRD 图谱中没有任何杂质相, 表明制备的样品具有较高的相纯度。图 2(b) 为 S50 样品的 SEM 图像, 从图中可以看出样品是由附着着 In_2O_3 颗粒的棒状 ZnO 组成的, 棒状为平均长度在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。S50 样品的元素映射图像如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 结果表明, S50 样品中存在 Zn 和 In、O 元素, 这些元素在样品中分布均匀。证明了 In_2O_3 材料均匀地长在了 ZnO 材料表面。

3.2. 气敏性能研究

图 3(a) 表示了不同温度下两种材料与乙醇反应的电阻的变化, 从图中可以看出 S50 和 S0 均在 270°C 时响应最高, 其中 S50 明显高于 S0, 为 42.3 倍。可以判断出 In_2O_3 表面材料的生长提高了 ZnO 纳米棒对乙醇的气敏。将响应最高的 270°C 定义为最佳工作温度。此后的测试均在此温度下进行。图 3(b) 为 S50 材料在 270°C 的乙醇响应恢复曲线, 图中展示了较短的响应/恢复时间, 说明 S50 材料对乙醇的响应非常迅速。图 3(c) 为 S50 对 100 ppm 乙醇的动态循环图像, 在 270°C 的状态下, 传感器发生的三个周期响应内。该传感器的初始电阻和响应值基本保持不变, 表面材料的稳定性和重复性都是十分可观的。将 S50 材料在 270°C 下对 100 ppm 不同气体下进行测试, 如图 3(d) 所示。材料对乙醇的响应远远高于其他气体, 表明其对乙醇有较好的选择性。

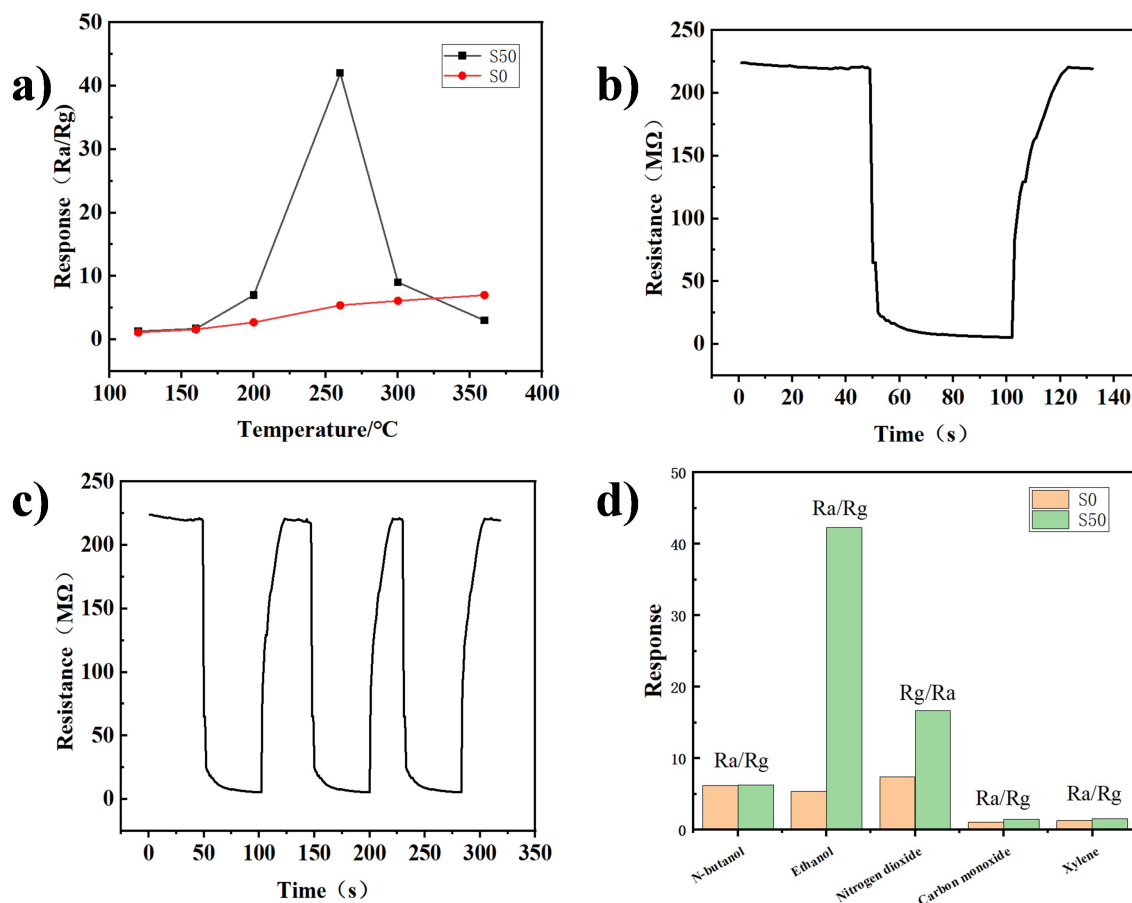


Figure 3. (a) The response values of S0, S50 to 100 ppm ethanol at different temperature; (b) Response recovery curves of S50 to 100 ppm ethanol at 270°C; (c) Repeatability of S50 sensor; (d) The response values of the sensors to different gases at 270°C

图 3. (a) S0、S50 对 100 ppm 乙醇在不同温度下的响应值; (b) S50 在 270°C 时对 100 ppm 乙醇的响应恢复曲线; (c) S50 传感器的重复性; (d) 传感器在 270°C 时对不同气体的响应值

3.3. 气体传感机理

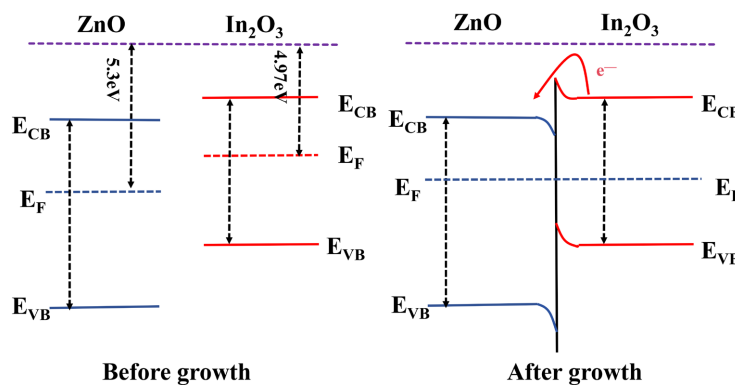


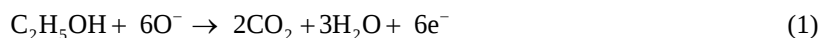
Figure 4. Schematic diagram of before and after band contact

图 4. 能带接触前后的示意图

ZnO 和 In₂O₃ 是典型的 n 型半导体。它们的气敏机制由经典耗尽模型描述。最初, 传感器在空气环境

条件下工作, 其中氧分子捕获材料导带中的电子, 并以氧离子 O^- 的形式吸附在材料表面。当暴露于乙醇气体时, 乙醇分子与表面吸附的氧离子反应, 释放电子回来, 从而导致传感器电阻降低。

In_2O_3 和 ZnO 的能带隙分别为 2.8 eV 和 3.37 eV, 而功函数分别为 5.3 eV 和 4.97 eV。当表面生长 In_2O_3 颗粒时, 电子从 In_2O_3 流向 ZnO , 直到它们的费米能级达到平衡。载流子的扩散导致界面处耗尽区的形成以及能带的向上和向下弯曲, 如图 4 所示。 ZnO 表面电子增多, 更多的氧分子可以吸附在 ZnO 材料表面, 大量的 O^- 物质有助于表面气体感测反应, 这有助于当传感器暴露于乙醇气体时释放大量的电子 (等式 1)。为更高的气敏提供了条件。



发生反应后材料电子增多, 载流子浓度增大导致电阻下降, 响应生成。

4. 结论

本文采用简单电沉积方法制备了复合材料 ZnO/In_2O_3 , 通过 XRD, SEM 等技术, 分析了材料的结构和组成, 证明了材料的成功合成。该材料对 100 ppm 乙醇的响应大约为 42.3 倍, 有着较为快速的响应/恢复时间, 此外该材料还具有良好的稳定性和选择性。较高的灵敏度可能归因于两种材料间的电子转移, 为反应提供了大量的 O^- 物质有助于表面气体感测反应。

参考文献

- [1] Zhao, S., Shen, Y., Zhou, P., Hao, F., Xu, X., Gao, S., et al. (2020) Enhanced NO_2 Sensing Performance of ZnO Nanowires Functionalized with Ultra-Fine In_2O_3 Nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **308**, 127729. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127729>
- [2] Yuan, Z., Yang, F., Zhu, H., Meng, F. and Ibrahim, M. (2022) High-Response N-Butanol Gas Sensor Based on ZnO/In_2O_3 Heterostructure. *Rare Metals*, **42**, 198-209. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02162-3>
- [3] Sun, H., Yao, Y., Yang, R., Yan, Z., Cao, C., Deng, Y., et al. (2023) A ZnO Gas Sensor with an Abnormal Response to Hydrogen. *Energies*, **16**, 5847. <https://doi.org/10.3390/en16155847>
- [4] Chao, J., Chen, Y., Xing, S., Zhang, D. and Shen, W. (2019) Facile Fabrication of ZnO/C Nanoporous Fibers and ZnO Hollow Spheres for High Performance Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **298**, 126927. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126927>
- [5] Sik Choi, M., Young Kim, M., Mirzaei, A., Kim, H., Kim, S., Baek, S., et al. (2021) Selective, Sensitive, and Stable NO_2 Gas Sensor Based on Porous ZnO Nanosheets. *Applied Surface Science*, **568**, 150910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150910>
- [6] Dhall, S., Sood, K., Prakash, J. and Mehta, B.R. (2024) ZnO Based Ultrasensitive CO Chemiresistive Gas Sensor. *Physica Scripta*, **99**, 055980. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad3d8e>
- [7] Liu, J., Zhang, L., Fan, J., Zhu, B. and Yu, J. (2021) Triethylamine Gas Sensor Based on Pt-Functionalized Hierarchical ZnO Microspheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **331**, 129425. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129425>
- [8] Kim, J., Lee, J., Park, Y., Kim, J., Mirzaei, A., Kim, H.W., et al. (2019) Toluene- and Benzene-Selective Gas Sensors Based on Pt- and Pd-Functionalized ZnO Nanowires in Self-Heating Mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **294**, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.032>
- [9] Young, S. and Chu, Y. (2020) Platinum Nanoparticle-Decorated ZnO Nanorods Improved the Performance of Methanol Gas Sensor. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, 147508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc4be>