

# ZnO/活性炭复合材料的制备及其传感器对低浓度乙醇的气敏性能<sup>①</sup>

陈勇康<sup>1,2</sup>, 宋亚霖<sup>1,2</sup>, 王运城<sup>1,2</sup>, 邱榕源<sup>1,2</sup>, 尚浩然<sup>1,2</sup>, 林 骅<sup>1,2</sup>, 陈享享<sup>1,2</sup>

(1.福州大学 紫金地质与矿业学院, 福建 福州 350108; 2.福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室, 福建 福州 350108)

**摘要:** 采用水热法合成 ZnO 一维纳米线材料, 以活性炭粉与纳米 ZnO 复合构筑出 ZnO/活性炭复合材料, 探究了复合材料对乙醇气体的敏感性能。结果表明, 150 °C 时, ZnO/活性炭复合材料传感器对乙醇气体具有良好的响应-恢复特性; 对于浓度  $5 \times 10^{-6}$  的乙醇, 传感器灵敏度可达到 4.75; 传感器灵敏度随着乙醇浓度增加呈正相关提升, 且具有很好的重现性。

**关键词:** 矿业安全; 氧化锌; 活性炭; 气体传感器; 敏感材料; 半导体; 气敏材料

中图分类号: TP212

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.038

文章编号: 0253-6099(2023)03-0171-05

## Sensing Performance of Sensor Prepared with ZnO/Activated Carbon Composite Material in Detection of Low-Concentration Ethanol Gas

CHEN Yongkang<sup>1,2</sup>, SONG Yalin<sup>1,2</sup>, WANG Yuncheng<sup>1,2</sup>, QIU Rongyuan<sup>1,2</sup>, SHANG Haoran<sup>1,2</sup>,  
LIN Hua<sup>1,2</sup>, CHEN Xiangxiang<sup>1,2</sup>

(1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2. Fujian Key Laboratory of Green Extraction and High-Value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou 350108, Fujian, China)

**Abstract:** ZnO nanowires were synthesized by adopting hydrothermal synthesis, and ZnO/activated carbon composite material was then prepared by compounding activated carbon powder and nano-ZnO. The research on the sensing performance of such composite to ethanol gas shows that the sensor with ZnO/activated carbon composite presents good response and recovery characteristics to ethanol gas at 150 °C. Its sensitivity to the ethanol with concentration of  $5 \times 10^{-6}$  can be up to 4.75, and will increase positively with the increase of ethanol concentration, which presents a reproducibility and stability.

**Key words:** mining safety; zinc oxide; activated carbon; gas sensor; sensitive material; semiconductor; gas-sensing material

在矿物浮选中需要添加起泡剂, 常见的起泡剂有醇类、醚类、醚醇类等<sup>[1-3]</sup>。其中醇类起泡剂来源广泛, 在浮选中大量使用。在生产中若起泡剂添加过量会导致浮选泡沫过黏, 不仅会引起“跑槽”现象, 还会使脉石矿物黏附在泡沫上从而降低精矿品位。醇类起泡剂具有一定的挥发性, 添加过量后车间里醇类气体浓度将上升。因此若能对醇类气体浓度进行实时监测, 就可及时发现醇类起泡剂添加过量问题。另外, 乙醇也是工业生产的重要原料, 其遇到明火易燃易爆, 也需要

对乙醇气体进行监测来防止其泄漏<sup>[4]</sup>。

气体传感器可以快速准确地检测目标气体的种类及浓度, 被广泛应用于毒害气体的监测<sup>[5]</sup>。基于金属氧化物(如 SnO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub> 等)的半导体型气体传感器具有响应快、灵敏度高、性能稳定、结构简单、成本低等特点, 目前获得了广泛研究及应用<sup>[6-7]</sup>。ZnO 是 n 型半导体材料, 然而纯 ZnO 制备的乙醇气体传感器仍存在工作温度高(超过 200 °C)以及长期稳定性差等缺点。炭材料由于具有良好的气体吸附和导电性能, 能

① 收稿日期: 2022-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(52004069); 福州大学人才基金(GXRC-20022); 福州大学贵重仪器设备开放测试基金(2021T039)

作者简介: 陈勇康(2000—), 男, 福建南平人, 研究方向为矿业用半导体气体敏感材料。

通信作者: 陈享享(1990—), 男, 福建莆田人, 博士, 副研究员(校聘), 主要研究方向为检测技术在矿物加工中的应用。

提升 ZnO 半导体材料对气体的敏感性<sup>[8]</sup>。基于此,本文以纳米级 ZnO 作为基础气敏材料,将其与微米级活性炭复合,制备了 ZnO/活性炭复合材料,可以在低温(150 ℃)时实现对 ppb 级( $10^{-9}$ )乙醇气体的检测。

## 1 试验方法

### 1.1 ZnO/活性炭复合材料的制备

实验所用氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )和无水乙醇均为分析纯,活性炭粉粒度 2~3  $\mu\text{m}$ ,所有试剂均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。

采用水热合成法制备纯 ZnO 纳米线:取 0.2 g  $\text{ZnCl}_2$  和 20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解于 40 mL 去离子水中,40 ℃ 下搅拌 30 min 直至形成乳白色溶液;随后将该溶液置于 200 mL 聚四氟乙烯(PTFE)内胆的反应釜中,将反应釜放入鼓风干燥箱中,140 ℃ 下水热反应 12 h;待反应结束且反应釜冷却至室温后,PTFE 内胆中的白色沉淀即为合成产物;分别用去离子水和无水乙醇清洗产物 3~4 次,以去除产物上的残留离子;将清洗后的产物放入鼓风干燥箱中 60 ℃ 下干燥 8 h,即可获得纯 ZnO 纳米线。

ZnO/活性炭复合材料的制备:按质量比 10:1 精确称量 ZnO 和活性炭粉置于玛瑙研钵中,加入适量无水乙醇,利用玛瑙研钵棒充分搅拌,直至 ZnO 和炭粉混合均匀,出现明显的黏稠糊状,呈现灰蓝色,复合材料制备完成。

### 1.2 气敏元件的制备

将陶瓷电极管的 Pt 丝焊接到基座的测量接线柱上,之后将加热丝从陶瓷电极管中间穿过,安放于陶瓷管孔中间,并将其两端焊接在基座的加热接线柱上。然后将 ZnO/活性炭复合材料用洁净的毛刷多次蘸取后均匀涂抹在陶瓷电极管外表面,形成一层均匀厚度的气敏涂层,晾 12 h 至乙醇完全蒸发,气敏元件制备完毕。为了提高气敏元件的稳定性和灵敏度,将气敏元件置于 175 ℃ 老化台老化 4 h。

### 1.3 气敏特性的测试

采用郑州炜盛电子科技有限公司生产的 WS-30B 气敏测试系统检测气敏元件气敏性能。首先将气敏元件安装到测试系统上,调节加热电阻丝温度至指定值,稳定 5 min 后,用注射器将一定体积的乙醇(本实验中均使用无水乙醇仿真模拟选矿厂起泡剂气体氛围)注入到体积 18 L 的配气箱加热器上受热蒸发,同时开启风扇使之与空气混合至一定浓度(以乙醇气体浓度表示)。实验过程中采用梯度温度和不等乙醇体积测

试。这里定义气体灵敏度  $S$  为 ZnO/活性炭复合材料在空气中的电阻值  $R_a$  与乙醇气体中所表现出来的电阻值  $R_g$  的比值,即气体灵敏度  $S$  为: $S=R_a/R_g$ 。响应时间定义为气体传感器元件在目标气体通入后达到电阻稳态值的 90% 所需要的时间;恢复时间定义为目标气体排出后气体传感器元件恢复到原始电阻值的 90% 所需要的时间。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 ZnO/活性炭复合材料的结构与形貌

图 1 为所制备 ZnO/活性炭复合材料的 XRD 图谱。由图 1 可知,所有的衍射峰均可对应于 ZnO 的六方晶系结构(JCPDS No05-0664)。在该图谱上没有活性炭的峰,这主要是由于复合材料中的活性炭粉属于无定形结构。ZnO 的衍射三强峰位于 31.751°、34.440°、36.252°处,可分别对应六方晶系结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)晶面。

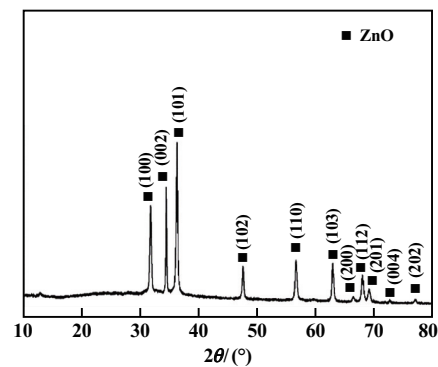
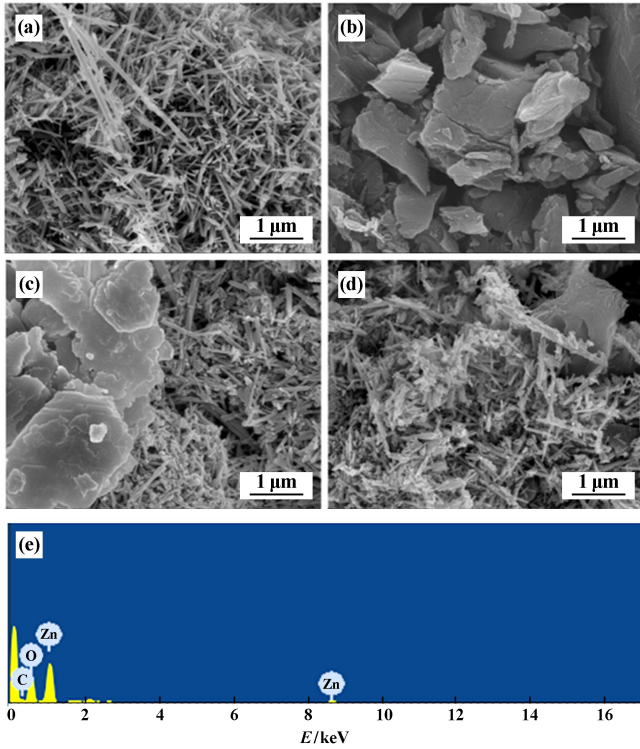


图 1 ZnO/活性炭复合材料 XRD 图谱

采用扫描电子显微镜(SEM)分别对 ZnO 纳米材料、活性炭、ZnO/活性炭复合材料的微观形貌进行了观察,结果如图 2 所示。由图 2 可见,纯 ZnO 纳米材料直径和长度分别为 100~200 nm 和 2~5  $\mu\text{m}$ ,表明所合成的材料形貌为纳米线,且长径比高、生长均匀、结晶情况良好。所采用的活性炭大部分为块状结构,少部分为片状,每块活性炭的最大尺寸为 2~3  $\mu\text{m}$ ,整体上形貌较为均匀。ZnO/活性炭复合材料中纳米级 ZnO 和微米级活性炭产生了良好的复合,而且有部分片状活性炭甚至嵌入 ZnO 纳米材料中,形成了紧密的接触。由 ZnO/活性炭复合材料的 EDS 能谱(图 2(e))可知,复合材料组成元素为 C、Zn、O,进一步表明获得了纯净的 ZnO/活性炭复合材料。

### 2.2 ZnO/活性炭复合材料的乙醇气敏性能

气敏材料往往有一个可达到最高灵敏度的工作温度,试验时分别对处在不同工作温度下的气体传感器



(a) ZnO 纳米材料; (b) 活性炭; (c), (d) ZnO/活性炭复合材料; (e) EDS 能谱

图2 材料 SEM 图片及 EDS 能谱

通入浓度  $5 \times 10^{-6}$  的乙醇气体,以考察其灵敏度的变化规律。图3为 ZnO/活性炭复合材料对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的灵敏度与工作温度的关系曲线。由图3可知,ZnO/活性炭复合材料对乙醇气体的灵敏度从 100 °C 时的 2.58 快速上升到 150 °C 时的 4.75;而后随着工作温度继续升高,灵敏度开始下降。在工作温度 150 °C 以下的区间内,乙醇气体在 ZnO/活性炭复合材料表面的吸附速度随着工作温度升高不断增强,且吸附速度大于解吸速度<sup>[9]</sup>。当工作温度超过 150 °C 时,乙醇气体在复合材料表面的解吸速度大于吸附速度,灵敏度开始下降<sup>[10-11]</sup>。150 °C 时,吸附速度和解吸速度达到动态平衡,同时灵敏度也达到峰值<sup>[12]</sup>。需要说明的是,ZnO/活性炭复合材料中的活性炭在工作温度超过 200 °C 时开始出现部分烧失现象,对复合材料的组分和微观结构有一定影响。

传感器对检测气体的响应/恢复时间也是一个重要参数。图4为 ZnO/活性炭复合材料对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的响应/恢复时间与工作温度的关系曲线。由图4可知,ZnO/活性炭复合材料的响应时间和恢复时间均随着工作温度的升高而减少。气体传感器的响应和恢复是乙醇气体在 ZnO/活性炭复合材料表面的吸附和解吸所致。随着工作温度升高,乙醇气体在

ZnO/活性炭复合材料表面的吸附-解吸速率会不断升高,使得气体传感器在乙醇气体通入和排出后达到电阻稳态值和原始值所需要的时间(即响应和恢复时间)变短。从图4可看出,在 100~150 °C 区间内,传感器响应和恢复时间的缩短更显著。

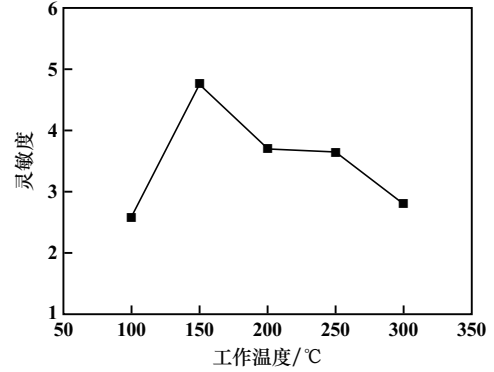
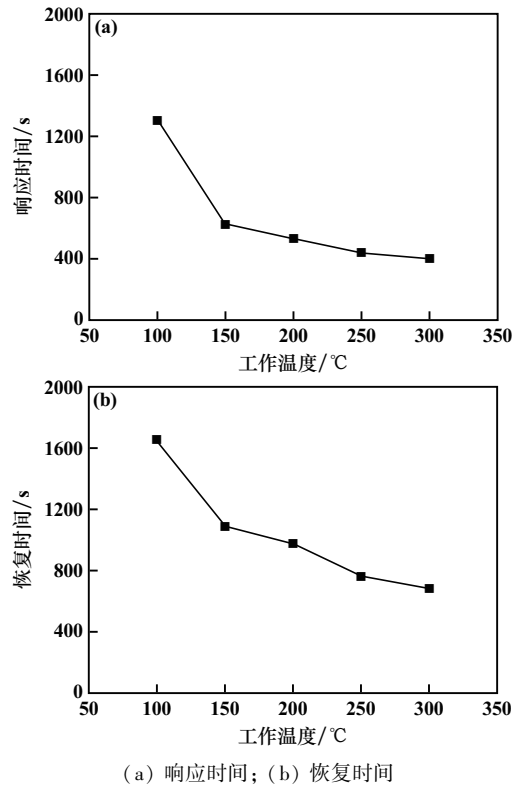


图3 ZnO/活性炭复合材料对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的灵敏度



(a) 响应时间; (b) 恢复时间

图4 ZnO/活性炭复合材料对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的响应/恢复时间与工作温度的关系曲线

气体传感器在多次、长时间检测时,对相同浓度气体的重现性也具有实际应用意义。良好的重现性预示着气体传感器的检测偏差低且稳定性好。在 ZnO/活性炭复合材料制备的气体传感器放置一个月后,考察了其在 150 °C 时对通入的 4 组浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的重现性,结果如图5所示。在循环通入 4 个相同浓度的乙醇气体时,气体传感器均表现出了一致的电阻

变化趋势,呈现出良好的重现性。当通入还原性乙醇气体后,复合材料电阻值下降,表明复合材料具备n型半导体材料性质,即主要载流子为电子。另一方面,当乙醇气体排出时,ZnO/活性炭复合材料的电阻又可恢复到初始值,具有良好的检测可逆性。

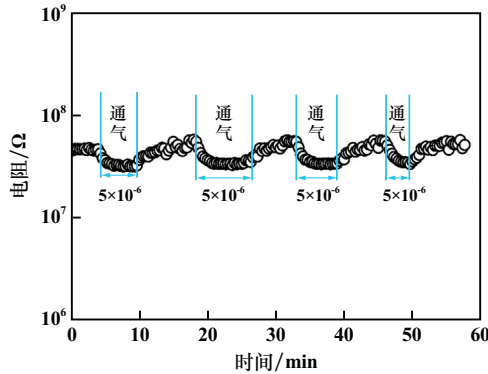


图5 150 °C时气体传感器对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的重现性曲线

气体传感器的灵敏度值和检测气体浓度往往符合一定关系,在实际检测中可根据气体传感器灵敏度值求得实际气体浓度。图6为放置一个月后的气体传感器在工作温度150 °C时灵敏度与乙醇气体浓度的关系曲线。由图6可知,基于ZnO/活性炭复合材料的气体传感器的灵敏度与乙醇气体浓度呈线性关系,对浓度为  $500 \times 10^{-9}$ 、 $1 \times 10^{-6}$ 、 $2 \times 10^{-6}$ 、 $5 \times 10^{-6}$  和  $10 \times 10^{-6}$  乙醇气体的灵敏度分别为1.09、1.13、1.17、1.40和1.65。该线性关系可用公式表示为:  $S = 0.059C + 1.067$ , 其中  $C$  为乙醇气体浓度。该结果表明,放置一个月后,气体传感器的灵敏度值虽有所下降,但仍可以进行准确的乙醇气体浓度检测。

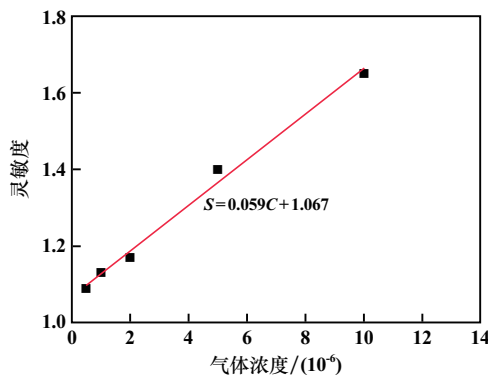


图6 150 °C时气体传感器灵敏度与乙醇气体浓度的关系曲线

由图6可知,基于ZnO/活性炭复合材料的气体传感器在150 °C时可对  $500 \times 10^{-9}$  超低浓度级别的乙醇气体具有灵敏度。因此也考察了在该温度下气体传感

器对  $500 \times 10^{-9}$  乙醇气体的重现性,结果如图7所示。由图7可知,气体传感器对3个循环的  $500 \times 10^{-9}$  乙醇气体表现出了良好的重现性和可逆性,这在实际检测中具有重要意义。由于乙醇气体的挥发浓度一开始是超痕量的(即ppb级),若气体传感器具备ppb级的醇类气体检测能力,在浮选车间应用时有助于提早发现醇类起泡剂添加过量的问题。

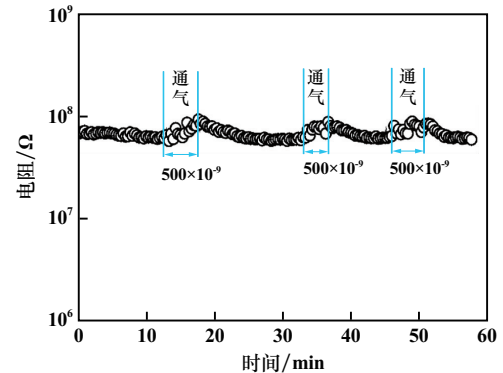
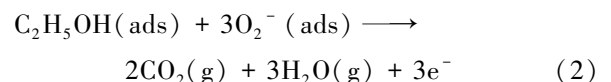
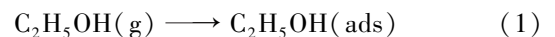
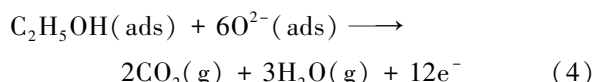
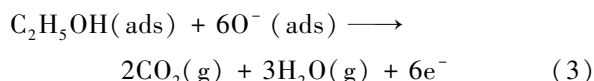


图7 150 °C时气体传感器对浓度  $500 \times 10^{-9}$  乙醇气体的重现性曲线

### 2.3 机理分析

对金属氧化物半导体型气体传感器而言,气敏反应往往都是发生在气敏材料的表面。当ZnO/活性炭复合材料接触到乙醇气体时,活性炭具有良好的吸附作用,会促使更多的乙醇气体分子参与ZnO材料表面的气敏反应。对于ZnO纳米材料的乙醇气体敏感机理可以用电子耗尽层理论来解释。空气中的氧分子会吸附在ZnO纳米线的表面,并从ZnO纳米线的导带中捕捉自由电子,导致所吸附的氧分子转化成不同种类的吸附氧离子,如  $O_2^-$ 、 $O^-$  和  $O^{2-}$  [13-14], 该电子转移过程导致在ZnO纳米线表面形成电子耗尽层。由于n型ZnO材料的主要载流子是电子,此时ZnO纳米线电阻上升。乙醇气体氛围中,气态的乙醇分子会不断吸附在ZnO材料表面,并与不同的吸附氧离子发生反应分解成气态的  $H_2O$  和  $CO_2$ , 并释放电子到导带中,导致电阻下降(如式(1)~(4)所示) [15]。需要说明的是,对于其他醇类气体(如甲醇、丙醇、丁醇等),该反应方程式同样适用。因此,基于ZnO/活性炭复合材料的气体传感器可拓展应用于不同成分的醇类起泡剂的挥发性浓度检测,可对醇类起泡剂添加过量问题提前预警,保障生产秩序。





### 3 结 论

1) 利用研磨-混匀-热解的方法, 构筑出具有良好乙醇气敏性能的 ZnO/活性炭复合材料。纳米级 ZnO 和微米级活性炭产生了良好的复合界面。

2) 基于 ZnO/活性炭复合材料的气体传感器在 150 °C 对浓度  $5 \times 10^{-6}$  乙醇气体的灵敏度值为 4.75。ZnO/活性炭复合材料的响应和恢复时间均随着工作温度升高而降低。该气敏材料具有良好的可重复性和稳定性。其灵敏度与乙醇气体浓度呈现良好的线性关系, 可以进行准确的乙醇气体浓度检测。

3) 基于 ZnO/活性炭复合材料的气体传感器可拓展应用于浮选过程中添加醇类起泡剂后的挥发性醇类气体浓度检测, 防止醇类起泡药剂添加过量。

#### 参考文献:

- [1] 周杰强, 严 峥, 梅光军, 等. 重庆某铝土矿反浮选脱硫脱硅工艺技术研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 61-63.
- [2] 周高云, 陈旭波, 胡志强. 高效起泡剂的浮选特性及可生物降解性研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 72-75.
- [3] 李希掌, 曾 娜, 向 平, 等. 湖南某铅锌矿无碱浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 75-78.
- [4] 王小玉. 莒山矿重大危险源的辨识与控制技术研究[J]. 世界有色金属, 2021(22): 192-193.
- [5] 陈享享, 沈岩柏, 王 玮, 等. 用  $\text{WO}_3$  纳米材料制备矿业安全用

$\text{NO}_2$  气体传感器[J]. 金属矿山, 2016(4): 158-163.

- [6] 辛显双, 周百斌, 肖芝燕, 等. 纳米氧化锌的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003(5): 601-606.
- [7] 沈岩柏, 李国栋, 郝福来, 等. 半导体式矿业安全用气体传感器的制备及其应用研究进展[J]. 金属矿山, 2021(1): 55-70.
- [8] 金 雯, 曲雯雯, 彭金辉, 等. 炭基氧化锌复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 62-69.
- [9] SHEN Y, CHEN X, WANG W, et al. Complexing surfactants-mediated hydrothermal synthesis of  $\text{WO}_3$  microspheres for gas sensing applications[J]. Materials Letters, 2016, 163: 150-153.
- [10] Korotcenkov G, Ivanov M, Blinov I, et al. Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: the role of "redox" and adsorption/desorption processes in gas sensing effects [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(7-8): 3987-3996.
- [11] Yoo J, Chatterjee S, Wachsmann E D. Sensing properties and selectivities of a  $\text{WO}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$  potentiometric  $\text{NO}_x$  sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 122(2): 644-652.
- [12] CHEN X, SHEN Y, ZHANG W, et al. In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance  $\text{NO}_2$  sensor [J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 1096-1104.
- [13] Wetchakun K, Samerjai T, Tamaekong N, et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 580-591.
- [14] LIAO J, LI Z, WANG G, et al. ZnO nanorod/porous silicon nanowire hybrid structures as highly-sensitive  $\text{NO}_2$  gas sensors at room temperature [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6): 4835-4841.
- [15] SHEN Y B, YAN X X, ZHAO S K, et al. Ethanol sensing properties of  $\text{TeO}_2$  thin films prepared by non-hydrolytic sol-gel process [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 667-672.

引用本文: 陈永康, 宋亚霖, 王运城, 等. ZnO/活性炭复合材料的制备及其传感器对低浓度乙醇的气敏性能[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 171-175.

(上接第 170 页)

- [8] 古思勇, 张厚安, 谢能平. 金属钼表面 Mo-Si-N-B 涂层的抗高温氧化性能研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 116-118.
- [9] Prakash V P, Pritesh G, Sanjana N G, et al. Kinetics of iron oxide reduction using CO: experiments and modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134384.
- [10] Cristiane R, Stilhano V B, Jacobus M S, et al. Oxidation kinetics of transition metals exposed to molecular and atomic oxygen [J]. Materials, 2021, 20: 101203.
- [11] Lillerud K P, Kofstad P. On high temperature oxidation of chromium I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°-1100°C [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(11): 2397-2410.
- [12] Kofstad P, Lillerud K P. On high temperature oxidation of chromium II. Properties of and the oxidation mechanism of chromium [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(11): 2410-2419.
- [13] Polman E A, Fransent, Gellingspj. Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena [J]. Oxidation of Metals, 1989, 32(5): 433-447.
- [14] Pilling N B, Member M S, Bedworth R E. The oxidation of metals at high temperatures [J]. Journal of the Institute of Metals, 1923, 29: 529-591.
- [15] CHOU K C, LUO Q, LI Q, et al. Influence of the density of oxide on oxidation kinetics [J]. Intermetallics, 2014, 47: 17-22.
- [16] 李美栓, 钱余海, 辛 丽. 合金上氧化物的体积比的分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 284-289.
- [17] HB 5258—2000, 钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法 [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2000.

引用本文: 王红光, 刘爽爽, 曹学文, 等. 铬铁高温合金恒温氧化动力学行为研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 165-170.