

CuCl₂修饰WO₃对超低浓度H₂S的高灵敏度检测

王斌[#], 胡梦洁[#], 李佩林, 王文静, 杨赢, 朱连杰

(天津理工大学化学化工学院, 天津 300384)

摘要 采用溶剂热法合成了由纳米线构成的蜂窝状WO₃,再分别与1%(与WO₃的摩尔比)的CuO或CuCl₂混合并研磨处理后,得到CuO-WO₃和Cu²⁺-WO₃复合材料.对WO₃,CuO-WO₃和Cu²⁺-WO₃样品的形貌、组成、价态及能带结构等进行了表征,研究了其对H₂S气体的传感性能.结果表明,纯WO₃对H₂S气体的响应值较低,仅为2.8,而两种复合材料对H₂S检测的灵敏度均显著提高,其中Cu²⁺-WO₃传感器的响应值最高(67.6),是纯WO₃传感器的24.1倍,且该传感器可实现对超低浓度H₂S气体(20 μg/kg)的有效检测,表明其对H₂S气体检测具有高灵敏度.这可能是由于铜离子掺杂大幅提高了WO₃表面的电荷转移效率及分离程度、较低的带隙能导致更多电子参与气体传感反应及Cu²⁺与H₂S之间发生氧化还原反应,从而大幅提高了对H₂S的传感性能.

关键词 WO₃复合物; 铜离子掺杂; H₂S; 气体传感; 传感机理

中图分类号 O614; TB383; TP212

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250267

Highly Sensitive Detection on Trace H₂S Gas over CuCl₂-modified WO₃

WANG Bin[#], HU Mengjie[#], LI Peilin, WANG Wenjing, YANG Ying, ZHU Lianjie^{*}

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract The honeycomb-like porous WO₃ assembled by nanowires was synthesized by solvothermal method. After mixing and grinding with 1% (molar ratio to WO₃) of CuO or CuCl₂, the CuO-WO₃ and Cu²⁺-WO₃ composites were obtained. The morphology, composition, valence state and energy band structure etc. of the WO₃, CuO-WO₃ and Cu²⁺-WO₃ samples were characterized systematically and their gas sensing performances to H₂S were studied. The results showed that the response value of the pure WO₃ was rather low, only 2.8, while the sensitivities of the two composite sensors were significantly increased. Among the three sensors, the Cu²⁺-WO₃ sensor had the highest response value to H₂S, 67.6, which is 24.1 times that of the pure WO₃ sensor. Moreover, the Cu²⁺-WO₃ sensor can effectively detect extremely low concentration of H₂S gas, 20 μg/kg, indicating its superior sensitivity for H₂S detection. This might be due to copper ion doping enhancing the charge transfer efficiency/separation, narrowed band gap and the redox reactions between the Cu²⁺ and H₂S, leading to significantly improved H₂S sensing performance.

Keywords WO₃ composite; Cu²⁺ ion doping; H₂S; Gas sensing; Sensing mechanism

硫化氢(H₂S)是一种具有还原性的有毒气体,被广泛应用于食品加工、皮革加工和造纸印刷等领域.这些外源性H₂S极大地危害着人类的身体健康,尤其是对神经系统有极大的伤害.因此开发一种能够长时间高效检测低浓度H₂S气体的传感材料具有重要意义.

近年来,研究者们尝试了多种传感材料来检测H₂S气体,如NiO、Au修饰ZnO及In₂O₃等^[1-3].无毒

收稿日期: 2025-09-18. 网络首发日期: 2025-10-16.

联系人简介: 朱连杰,女,博士,教授,主要从事功能无机纳米材料方面的研究. E-mail: zhulj@tjut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22275140)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22275140).

[#]共同第一作者.

且价廉的氧化钨(WO_3)纳米材料也是一种重要的气体传感材料^[4-8],其一般呈粉末状,是一种多晶n型半导体材料,带隙能约为2.4~2.8 eV.不同形貌的 WO_3 ,如纳米板、纳米球、纳米棒、纳米线和纳米纤维等^[9-14]已被应用于气体传感、光催化及光致变色等方面^[15-21].但通常纯 WO_3 传感材料存在灵敏度较低、选择性较差等缺点,而利用金属盐或氧化物对 WO_3 进行改性是提高材料气体传感性能的有效策略之一.作为常见的p型金属氧化物半导体材料,CuO常被用于与 WO_3 进行复合,形成p-n异质结,以提高 WO_3 的气敏性能^[22-24].

本文制备了 WO_3 纳米材料,然后通过简单的研磨法分别引入1%(与 WO_3 的摩尔比)的 CuCl_2 和CuO,对比了所得 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 和 CuO-WO_3 对 H_2S 的气敏性能,提出了气体传感机理.

1 实验部分

1.1 试剂

钨酸钠(纯度99.5%)、氨水(质量分数25.0%~28.0%)和无水乙醇(纯度99.7%),上海麦克林生化科技有限公司;氯化钾(纯度99.5%)、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.0%)和 CuCl_2 (纯度99.0%),福晨(天津)化学试剂有限公司;丙酮(纯度99.5%),天津市化学试剂供销公司;浓盐酸(质量分数36.0%~38.0%),天津市风船化学试剂科技有限公司.

1.2 样品的合成

1.2.1 WO_3 的合成 将3.299 g(0.01 mol)钨酸钠和0.746 g(0.01 mol)氯化钾溶解于60 mL去离子水和10 mL丙酮的混合液中,搅拌30 min至溶液澄清,然后在搅拌下逐滴加入浓盐酸至体系pH值为1.5.将反应混合物转移至具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于120 °C下水热反应12 h.将得到的产物进行离心分离,再分别用无水乙醇和去离子水洗涤3次,放入真空干燥箱中在60 °C下干燥24 h.将得到的淡黄色粉末在350 °C下煅烧150 min,升温速率为1.5 °C/min,得到 WO_3 纳米材料.

1.2.2 CuO的合成 将1.000 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20 mL浓氨水中,并超声30 min,将得到的混合溶液加入反应釜中,在150 °C下水热处理12 h.将产物离心分离,沉淀物分别用无水乙醇和去离子水各洗涤3次,最后在60 °C真空干燥箱中干燥24 h,得到CuO粉末.

1.2.3 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 和 CuO-WO_3 的制备 将 WO_3 分别和1%(与 WO_3 的摩尔比)的 CuCl_2 或CuO进行混合,在研钵中研磨30 min后收集固体粉末,得到两种复合材料(分别记为 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 和 CuO-WO_3).在研磨过程中样品的颜色并未发生改变.

1.3 样品的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss AG Merlin Compact)和透射电子显微镜(TEM, Thermo Fisher Scientific Talos F200X)分析材料的形貌和微观结构,通过X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)分析样品的晶体结构,通过X射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher Scientific Esca lab 250 Xi)分析材料的元素组成和化学价态.材料的电化学阻抗谱(EIS)和Mott-Schottky曲线利用CHI760E型电化学工作站(上海华辰仪器有限公司)测试,工作电极为样品修饰的玻碳电极(由2 mg样品、0.2 mL无水乙醇和5 μL Nafion溶液制备的悬浮液涂覆晾干制得),参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂网(1 cm \times 1 cm,纯度99.99%)电极,以0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液. EIS测试的频率范围为0.1~10⁴ Hz.通过Hitachi U-3900型固体紫外-可见分光光度计测试材料的紫外-可见漫反射吸收光谱.

1.4 气敏元件的制作与测试

将30 mg样品和数滴松油醇在研钵中充分研磨至呈均匀糊状,将其涂覆在由金电极构成的陶瓷元件上,自然风干2~3 d后放入马弗炉中,在400 °C下煅烧1 h,升温速率为1.5 °C/min.再用锡将气敏元件焊接在传感器的底座上,将Ni-Cr合金丝穿过陶瓷管的中心并焊接在底座上,将传感器在350 °C的老化台上老化7 d.利用WS-30A型气体传感测试系统(郑州伟盛公司)测试气敏元件对 H_2S 的传感性能.传感器的灵敏度(S)被定义为 R_g 与 R_a 的比值,其中 R_a 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和待测气体中的电阻值.响应和恢复时间定义为当通入目标气体后,传感器的阻值变化达到总变化90%所需的时间.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

由图1(A)可以看出, 纯 WO_3 具有由纳米线构成的蜂窝状多孔结构; 与少量 CuCl_2 混合研磨后, 得到了颗粒状 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ [图1(B)], 说明在研磨过程中纳米线发生了断裂; 与少量 CuO 一起研磨后得到了纳米颗粒状 CuO-WO_3 [图1(C)]. 由于 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 具有最佳气敏性能, 因此对其进行了透射电镜测试以观察其微观结构. 由图1(D)和图1(E)可以看出, WO_3 纳米颗粒的粒径约为10~20 nm, 有清晰的晶格条纹, 表明其结晶度较高; 此外, 还有少量粒径约为几纳米的小颗粒, 可能是 CuO . HRTEM照片[图1(F)]证实了 WO_3 与 CuO 共存. 其中, 晶格间距为0.384 nm的晶格条纹对应于 WO_3 的(002)晶面, 晶格间距为0.231 nm的晶格条纹对应于 CuO 的(111)晶面. 由此可见, 在 CuCl_2 与 WO_3 研磨过程中, 部分 CuCl_2 与空气中的 O_2 结合形成了 CuO ; WO_3 与 CuO 的晶格条纹间有清晰的边界, 说明有p-n异质结形成.

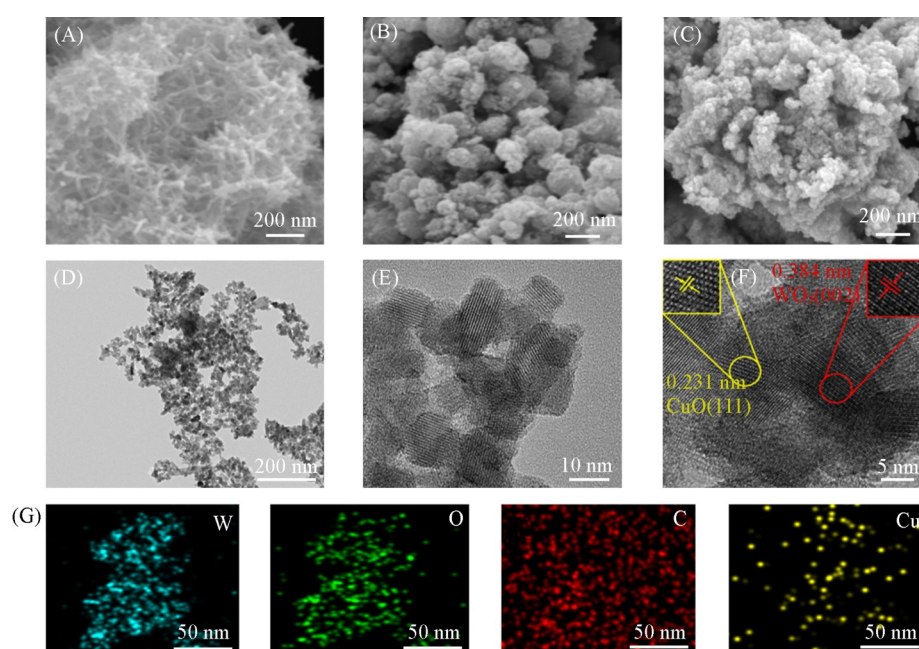


Fig. 1 SEM images of WO_3 (A), $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ (B) and CuO-WO_3 (C), TEM(D), HRTEM(E, F) and element mapping(G) images of the $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ sample

为了进一步观察 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 材料中各元素的分布情况, 对其进行了Element mapping表征. 由图1(G)可以看出, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 样品中存在Cu元素, 点的密度对应于样品中Cu元素的浓度, 稀疏的点分布说明Cu元素的含量较低, 这与合成样品时铜源的投放量相对应. C元素的主要来源为外来污染碳. O、W和Cu 3种元素分布较均匀, 这有利于提高气体传感性能.

图2(A)为 WO_3 、 CuO 、 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 和 CuO-WO_3 样品的XRD谱图. WO_3 -基样品的所有衍射峰归属于单斜晶相 WO_3 , 尖锐的衍射峰表明样品的结晶度较高, 没有观察到Cu及其氧化物的衍射峰, 可能是由于 CuCl_2 和 CuO 的含量较少. 为了清楚地观察加入 CuCl_2 和 CuO 后, 2θ 处于 $20\sim 30^\circ$ 之间 WO_3 衍射峰的变化情况, 将XRD谱图进行了局部放大. 如图2(B)所示, 掺入 CuCl_2 和 CuO 后, 衍射峰均明显向左偏移, 说明 WO_3 的晶格间距变大, 这可能是由于半径较大的 Cu^{2+} (0.073 nm)部分取代了半径略小的 W^{6+} (0.065 nm)导致的, 进一步证明了 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 和 CuO-WO_3 样品的成功合成.

在图2(C)中, 300和 800 cm^{-1} 附近的2个峰分别归属于单斜晶相 WO_3 中O—W—O的伸缩振动和弯曲振动^[25], 而263和 699 cm^{-1} 处的峰为 CuO 中Cu—O键的伸缩振动峰^[26], CuO 与 WO_3 之间较强的相互作用使其振动吸收峰的位置有所偏移. 由图2(C)可见, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 样品的Raman峰与纯 WO_3 的峰形基本相同, CuO 的拉曼峰较弱, 说明 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 样品中 CuO 的含量较低, 铜主要以 Cu^{2+} 的形式存在, 这有利于电

荷的快速传输,从而有利于提高材料的气敏性能.而CuO-WO₃样品则存在明显的Cu—O键振动峰.

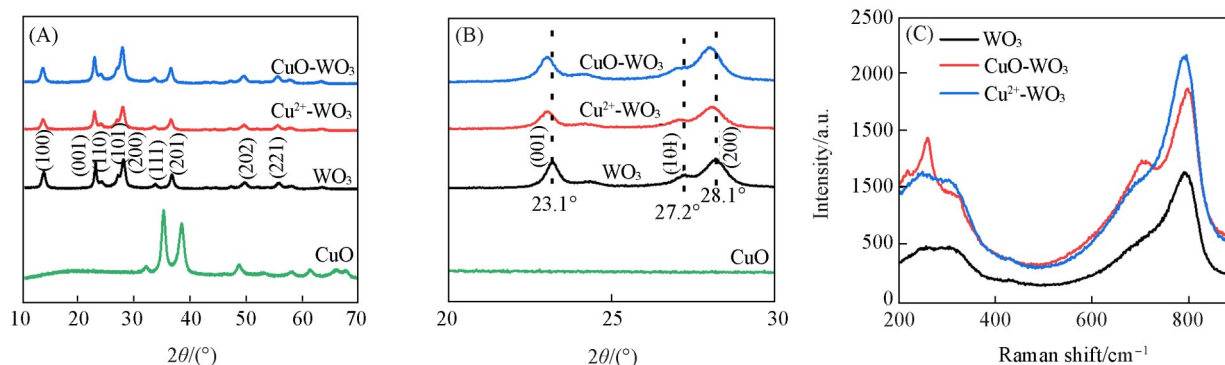


Fig. 2 XRD patterns(A), magnified XRD patterns in the 2θ region of 20° – 30° (B) and Raman spectra of WO₃, CuO, Cu²⁺-WO₃ and CuO-WO₃

为了进一步确定Cu²⁺-WO₃样品的表面元素组成及价态,测试了其XPS谱.图3示出了W, O和Cu元素的精细XPS谱图.经分峰拟合后,发现O_{1s}的XPS谱[图3(A)]由1个强峰和1个弱峰构成,位于530.4和531.8 eV处的特征峰分别归属于WO₃的晶格氧(O²⁻)和表面吸附氧^[27],其中表面吸附氧的含量约为28%.根据表面电阻控制原理,气敏材料中的表面吸附氧对材料气敏性能的影响占主导地位.图3(B)为W_{4f}的XPS谱图,其中W_{4f_{7/2}}轨道的特征峰位于35.7 eV,而W_{4f_{5/2}}轨道的特征峰位于37.8 eV,对应于W⁶⁺,位于41.7 eV处的弱峰归属于W_{5p_{3/2}}轨道^[28].图3(C)为Cu_{2p}的XPS谱,位于933.7和953.5 eV的特征峰分别归属于Cu²⁺的Cu_{2p_{3/2}}和Cu_{2p_{1/2}}轨道,而位于951.9 eV和932.0 eV处的2个峰为Cu⁺的特征峰^[29],说明研磨过程中部分Cu²⁺得到电子变成了Cu⁺.

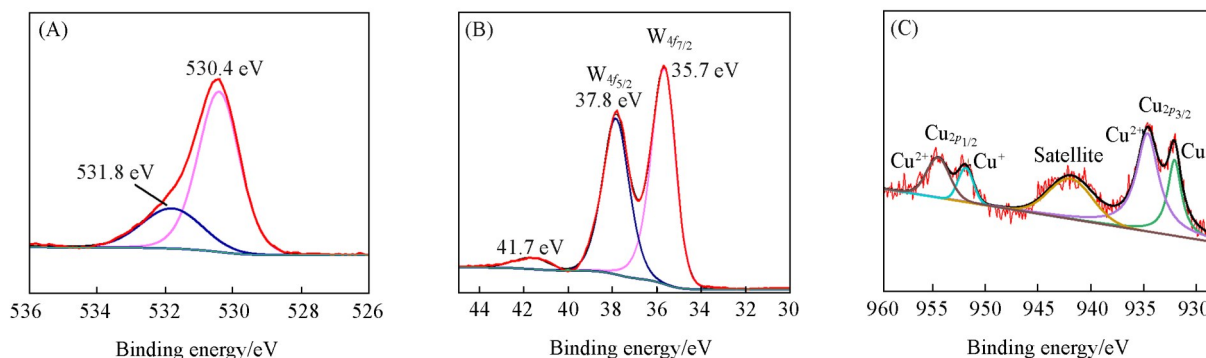


Fig. 3 XPS spectra of O_{1s}(A), W_{4f}(B) and Cu_{2p}(C) of Cu²⁺-WO₃

2.2 气体传感性能

首先考察了3个传感器的最佳工作温度.由图4(A)可以看出,随着工作温度从180 °C升高至260 °C,传感器对浓度为5.5 μg/g的H₂S气体的响应值均呈先增大后减小的趋势,在200 °C时响应值最大,说明最佳工作温度为200 °C.在200 °C下,Cu²⁺-WO₃、CuO-WO₃和纯WO₃传感器对5.5 μg/g H₂S的响应值分别为67.6、24.5和2.8,Cu²⁺-WO₃传感器的响应值最大,为纯WO₃传感器的24.1倍.

在200 °C工作温度下,测试了3个传感器对浓度为5.5 μg/g的H₂S气体和100 μg/g其它还原性气体的选择性响应.由图4(B)可以看出,Cu²⁺-WO₃传感器对5.5 μg/g H₂S气体的响应值约为对100 μg/g其它气体(乙二醇、乙醇、甲醇、丙酮、苯和甲醛)的10倍及以上,说明Cu²⁺-WO₃传感器对H₂S气体的检测具有优异的选择性,不易受到其它气体的干扰.

由图4(C)可以看出,3个气体传感器的响应值均随着H₂S气体浓度的增加而增大,特别是Cu²⁺-WO₃传感器,其响应值在整个检测浓度范围内均为最高,因此对其检测结果进行了线性拟合.在H₂S浓度为0.02~0.14 μg/g范围内,拟合方程为 $y=22.67x+3.80$ ($R^2=0.89$);当H₂S浓度为0.14~10 μg/g

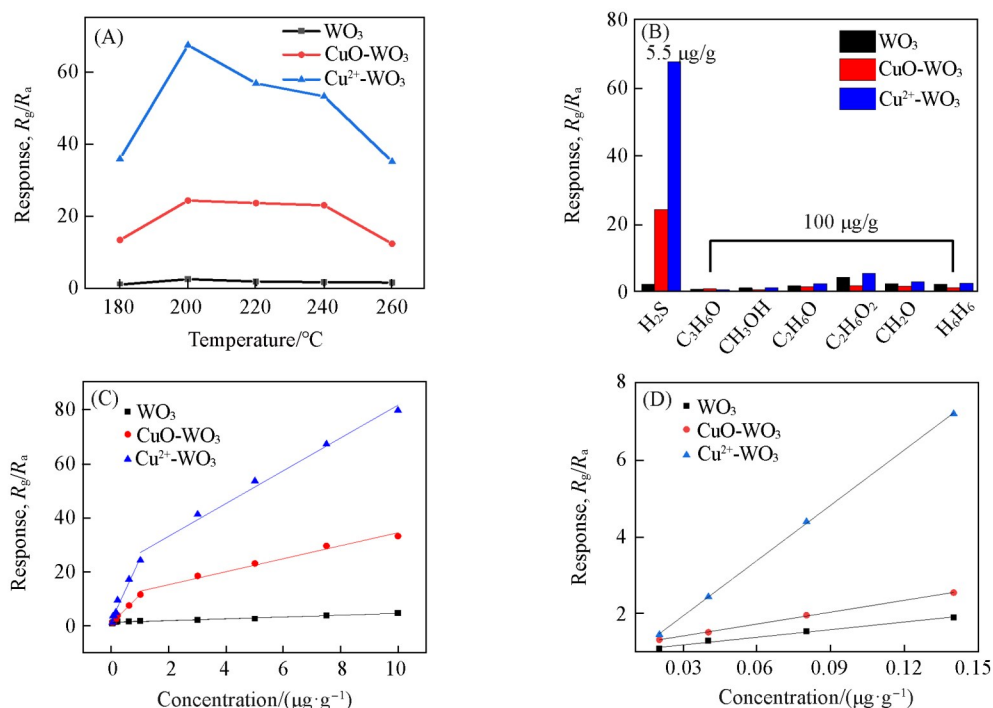


Fig. 4 Response of the sensors to 5.5 $\mu\text{g/g}$ H_2S gas under the operating temperatures from 180 to 260 $^{\circ}\text{C}$ (A), selective responses of the sensors to seven kinds of gases under the operating temperature of 200 $^{\circ}\text{C}$ (B), relationship between the response and concentrations of H_2S gas (C) and the magnified plots of Fig. 4(C) in the low concentration region of H_2S gas

时, 拟合方程为 $y=6.04x+21.29$ ($R^2=0.97$). 由于低 H_2S 浓度区间的数据点重叠, 将该区间的数据进行了放大[图4(D)]. 可以看出, 在低浓度区和高浓度区响应值分别遵循不同的线性规律, 较好的线性度使该传感器适于实际应用. 值得注意的是, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器对较低浓度 (20 $\mu\text{g/g}$) H_2S 气体具有明显的响应 (1.46), 表明其对 H_2S 气体检测具有极高的灵敏度, 这使得利用该传感器检测痕量 H_2S 气体成为可能.

传感器的循环稳定性和长期稳定性也是评价传感器性能的重要指标, 因此测试了 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器对 5.5 $\mu\text{g/g}$ H_2S 气体 5 次循环的动态响应-恢复情况. 由图 5(A) 可以看出, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度下, 5 次循环测试中电阻值几乎保持不变, 说明 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器具有良好的循环稳定性. 此外, 还对 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器进行了长达 56 d 的间歇性检测来探究其长期稳定性, 由图 5(B) 可以看出, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器对 H_2S 气体的响应值在 56 d 内仅略有下降, 下降幅度为 5.8%, 依然保持高响应值 (>60), 表明该传感器具有优异的长期稳定性. 综上所述, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器的灵敏度大幅提高至纯 WO_3 传感器的 24.1 倍, 具有超低检测限 (20 $\mu\text{g/g}$)、优异的选择性和稳定性, 展现出较高的实际应用价值.

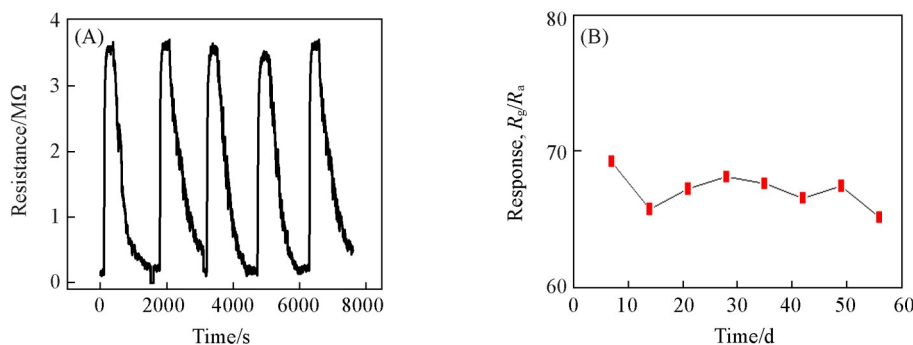


Fig. 5 Consecutive five cycles of detection (A) and 56 d of long term intermittent detection (B) of the $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ sensor to 5.5 $\mu\text{g/g}$ H_2S gas

2.3 气体传感机理

为了探究 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 传感器对 H_2S 气体的传感机理, 测试了材料的电化学阻抗谱、紫外-可见漫反射光谱和 Mott-Schottky 曲线. 由图 6(A) 可以看出, 掺杂 CuO 或 CuCl_2 后, 材料的电化学阻抗谱的弧半径有所减小, 特别是 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 样品的弧半径大幅减小, 说明材料中电荷转移效率大幅提高, 电子和空穴分离程度变大, 据此判断材料表面的电荷转移效率及分离程度可能是影响其气敏性能的一个重要因素. p-n 异质结的存在可能在一定程度上提高了材料的电荷转移效率. 而 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 样品的电荷转移效率远高于 CuO-WO_3 样品可归因于 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 中存在游离的 Cu^{2+} , 这已被拉曼光谱结果所证实. 从图 6(A) 中可以看出, $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的阻抗值较小, 同时其在气敏测试中的初始电阻 (R_a , $0.16 \text{ M}\Omega$) 也较小, 低于 WO_3 的 R_a 值 ($0.27 \text{ M}\Omega$), 然而 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的 R_g 值 ($3.52 \text{ M}\Omega$) 却远高于 WO_3 的 R_g 值 ($0.97 \text{ M}\Omega$). 可见, 阻抗测试结果与材料在空气中的 R_a 密切相关, 而 R_g 值可能与材料在待测气体中空间电荷层的变化密切相关.

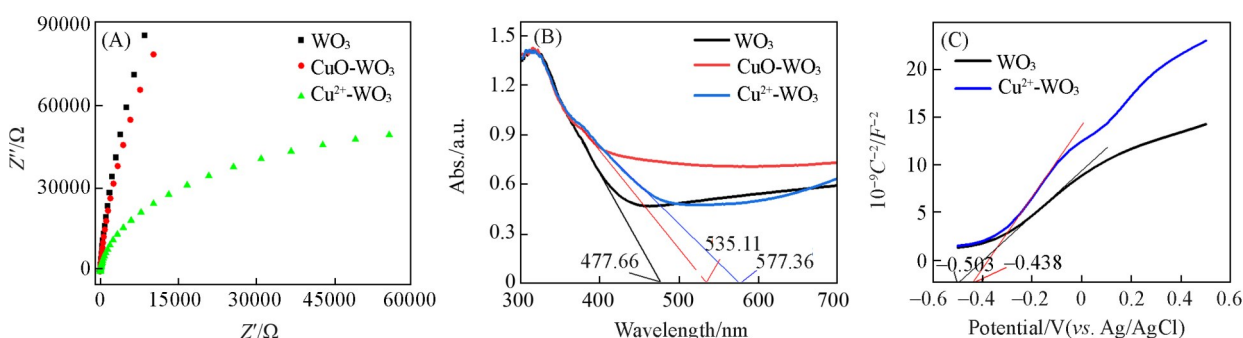


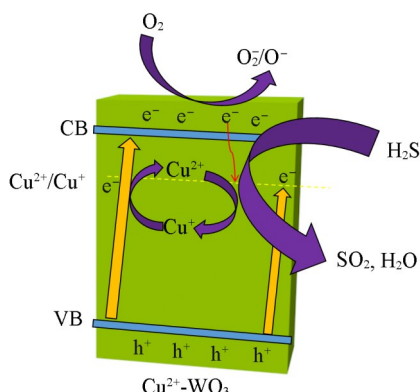
Fig. 6 Electrochemical impedance spectra(A), UV-Vis diffuse reflectance spectra(B) and Mott-Schottky curves(C) of the samples

上述结果表明, p-n 异质结的形成能够在一定程度上提高 CuO-WO_3 和 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的气体传感性能, 而游离 Cu^{2+} 的存在大幅提高了 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的电荷转移效率及分离程度, 从而进一步提高了材料的气体传感性能. 因此推测电荷转移效率及分离程度或许是影响 WO_3 复合材料气体传感性能的最关键因素.

除了电荷转移效率及分离程度影响材料的气敏性能外, 材料的带隙也可能在一定程度上影响其气敏性能, 因此测试了 3 个材料的紫外-可见漫反射吸收光谱来计算材料的带隙能. 半导体材料带隙能的大小与其受热激发下产生电子的数量密切相关, 带隙能越小产生的电子越多, O_2 吸附在 WO_3 表面后越容易得到电子产生更多的活性氧 (O_2^-/O^-) 用于气体传感反应, 因此材料的气体传感性能越好. 在图 6(B) 中, 用做带边切线的方法得到了 WO_3 、 CuO-WO_3 和 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的带隙能分别为 2.60 , 2.32 和 2.15 eV . 可见, WO_3 掺杂 CuO 和 CuCl_2 后带隙能变小, 其中 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的带隙能最小, 说明在相同条件下 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 表面可产生更多的电子参与气体传感过程, 使得其气敏性能更好. 因此, 带隙能也是影响 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 气体传感性能的一个重要因素.

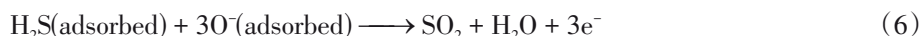
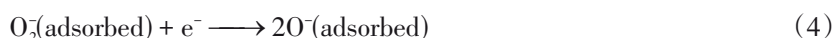
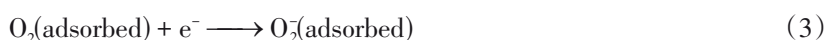
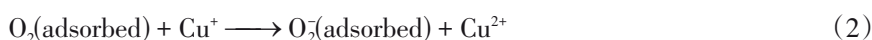
为了判断 WO_3 和 $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ 的导电类型, 估计其费米能级, 测试了它们的 Mott-Schottky 曲线 [图 6(C)]. 其斜率均为正值, 说明 2 个材料均为 n 型半导体, 其费米能级分别为 -0.303 eV (WO_3) 和 -0.238 eV ($\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$). 据此判断由 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 形成的表面态邻近 WO_3 的导带 (见 Scheme 1).

在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度下, 处于 WO_3 价带上的电子吸收热能被激发到导带上, 由于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 表面态的势能高于 WO_3 的导带势能, 部分电子会转移至 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 表面态, Cu^{2+} 得电子后变成 Cu^+ , Cu^+ 的还原性较强, 更容易与表面吸附的 O_2 反应生成 Cu^{2+} 和 O_2^- [式 (1) 和式 (2)], 表面吸附的 O_2 也可以直接从



Scheme 1 Schematic illustration on H_2S gas sensing mechanism over the $\text{Cu}^{2+}\text{-WO}_3$ sensor

WO₃导带上获得电子,形成O₂⁻[式(3)],O₂⁻进一步得电子受热分解为O⁻[式(4)].随着电子的不断流失,WO₃的电子耗尽层不断增厚,电阻逐渐变大,表现为传感器的初始电阻增大.当接触目标气体H₂S后,H₂S分子吸附在WO₃表面[式(5)],随后与O⁻发生反应产生SO₂,同时向WO₃释放电子,与价带的空穴重新结合[式(6)].Cu²⁺与吸附氧和H₂S反应生成Cu⁺[式(7)],使铜离子实现循环利用,这可能是Cu²⁺-WO₃传感器较纯WO₃传感器的气敏性能大幅提高的另一个重要原因.由于本文中n型WO₃半导体传感器在检测还原性气体时,随着H₂S气体的引入其阻值升高,表现为p-型响应特性,因此其灵敏度(S)被定义为 $S=R_g/R_a$,由于在空气中和待测气体中阻值的变化而产生电信号,且阻值变化越大其信号越强,灵敏度越高.Cu²⁺-WO₃传感器由于在空气中的电阻 R_a 较小,而在H₂S气体中的电阻 R_g 较高,因此其S值远高于纯WO₃传感器.



3 结 论

采用简单的研磨法制备了Cu²⁺-WO₃和CuO/WO₃复合材料,探究了其对H₂S气体的传感性能,提出了气体传感机理.结果表明,用1%CuCl₂掺杂WO₃得到的Cu²⁺-WO₃样品中存在两种不同价态的铜离子,Cu⁺和Cu²⁺.Cu²⁺-WO₃传感器对H₂S气体的传感性能较纯WO₃传感器显著提升,其响应值为纯WO₃传感器的24.1倍,其对H₂S气体的选择性也大幅提高,且具有超低检测限(20 μg/kg),这可能是由于铜离子的掺杂提高了WO₃的电荷转移效率及分离程度,降低了带隙能,使更多电子参与气体传感反应,使其气敏性能得以大幅提高.此外,Cu²⁺与H₂S气体之间发生氧化还原反应也是提高Cu²⁺-WO₃传感器灵敏度和选择性的重要因素之一.Cu²⁺/Cu⁺的循环转化有利于长期检测H₂S气体,提高稳定性,利于实际应用.本文为设计制备复合传感材料提供了简单易行的方法.

参 考 文 献

- [1] Srivastava S., Gangwar A. K., Kumar A., Gupta G., Singh P., *Mater. Res. Bull.*, **2023**, *165*, 112330
- [2] Shin J., Choi S. W., Kim C., Park J., Roh J. W., Hwang J. Y., Mirzaei A., Jin C., Choi M. S., *J. Alloys Compd.*, **2025**, *1021*, 179655
- [3] Jin Z. D., Mou Y., Zhao J. B., Chen C. Z., Zhou H., Xiang N., Wang F. L., Wang Z., Liu J. R., Wu L. L., *Sens. Actuators B*, **2024**, *401*, 135026
- [4] Xie T., Sullivan N., Steffens K., Wen B. M., Liu G. N., Debnath R., Davydov A., Gomez R., Motayed A., *J. Alloys Compd.*, **2015**, *653*, 255—259
- [5] Ramanavicius S., Tereshchenko A., Karpicz R., Ratautaite V., Bubniene U., Maneikis A., Jagminas A., Ramanavicius A., *Sensors*, **2019**, *20*(1), 74
- [6] Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Sokovykh E. V., Matushko I. P., *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2014**, *88*, 831—835
- [7] Yang X. H., *Property and Application of WO₃-based Gas Sensor Film Materials*, Chongqing University, Chongqing, **2008**(杨晓红.WO₃基气敏传感器薄膜材料的性质及应用研究,重庆:重庆大学,2008)
- [8] Wang X. X., Yang N. J., Wan Q. J., Wang X., *Sens. Actuators B*, **2007**, *128*(1), 83—90
- [9] Tamaki J., *Sensor Lett.*, **2005**, *3*(2), 89—98
- [10] Cho C. H., Cha H. Y., Sung H. K., *J. Semicond. Tech. Sci.*, **2018**, *18*(2), 139—145
- [11] Maryamova I., Druzhinin A., Lavitska E., Gortynska I., Yatzuk Y., *Sens. Actuators A*, **2000**, *85*(1—3), 153—157
- [12] Hongstith N., Wongrat E., Kerdeharoen T., Choopun S., *Sens. Actuators B*, **2010**, *144*(1), 67—72
- [13] Cao E. S., Song G. Q., Guo Z. Q., Zhang Y. J., Hao W. T., Sun L., Nie Z. Q., *Mater. Lett.*, **2020**, *261*, 126985
- [14] Park S., Sun G. J., Kheel H., Choi S., Lee C., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2016**, *16*(8), 8589—8593

- [15] Yang J. I., Lim H., Han S. D., *Sens. Actuators B*, **1999**, 60(1), 71—77
- [16] Ramirez J. L., Annanouch F. E., Llobet E., Briand D., *Sens. Actuators B*, **2018**, 258, 952—960
- [17] Hadifakoor A., Nikbin S., Kavei G., *Bull. Mater. Sci.*, **2018**, 41(2), 45
- [18] Park J., Lee J. H., Choi M. S., Huh J. S., *Chemosensors*, **2023**, 11(2), 140
- [19] Liu S. P., Liu Y. C., Wang W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(6), 1202—1207(刘树萍, 刘益春, 王薇, 高等学校化学学报, **2015**, 36(6), 1202—1207)
- [20] Jiang L. Q., Wei K., Wang L., Xiao H. D., Yang J. X., Hu Z. Y., Liu J., Li Y., Lv M. Y., Su B. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(9), 2996—3004(江莉琪, 危科, 王浪, 肖厚地, 杨九香, 胡执一, 刘婧, 李昱, 吕明云, 苏宝连, 高等学校化学学报, **2021**, 42(9), 2996—3004)
- [21] Li Y. J., Cao T. P., Shao C. L., Wang C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(7), 1552—1558(李跃军, 曹铁平, 邵长路, 王长华, 高等学校化学学报, **2012**, 33(7), 1552—1558)
- [22] Zhang Y. X., *Construction of LaFeO₃-based Composites and Gas Sensing Performance to Acetone*, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, **2023**(张翼旋. LaFeO₃基复合体系构建及丙酮气敏性能研究, 太原: 太原理工大学, **2023**)
- [23] Velmurugan S., Yang T. C. K., Juan J. C., Chen J. N., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2021**, 596, 108—118
- [24] Chaudhury P. K., Dubey P., Saxena M., Sarkar S., *Adv. Sci. Lett.*, **2011**, 4(2), 558—560
- [25] Szilágyi I. M., Fórizs B., Rosseler O., Szegedi A., Nemeth P., Kkiraly P., Tarkanyi G., Vajna B., Varga-Josepovits K., László K., Tóth A. L., Baranyai P., Leskelä M., *J. Catal.*, **2012**, 294, 119—127
- [26] Ravi S., Kaiser A. B., Bumby C. W., *J. Appl. Phys*, **2015**, 118, 085311
- [27] Li P. L., Chen X., Wang B., Gao Y. W., Wo J. M., Zhu L. J., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, 8(26), 13532—13541
- [28] Liu G. K., Zhu L. J., Yu Y. M., Qiu M., Gao H. J., Chen D. Y., *J. Alloys Compd.*, **2021**, 858, 157638
- [29] Wang W. W., Zhu L. J., Lv P. Z., Liu G. K., Yu Y. M., Li J. F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(43), 37287—37297

(Ed.: H, K, M)