

# CeO<sub>2</sub>纳米块的合成与湿敏性能研究

张子帆<sup>1\*</sup>, 赵柯<sup>1</sup>, 周一博<sup>1</sup>, 张翼飞<sup>1</sup>, 黄哲<sup>1</sup>, 吴文昊<sup>1</sup>, 殷艳艳<sup>2#</sup>

<sup>1</sup>天津理工大学材料科学与工程学院, 功能材料国家级实验教学示范中心, 天津

<sup>2</sup>南开大学滨海学院, 环境科学与工程系, 天津

收稿日期: 2023年5月6日; 录用日期: 2023年8月23日; 发布日期: 2023年9月1日

## 摘要

在本工作中, 利用水热法合成了CeO<sub>2</sub>粉体并探究了其湿敏性能。X射线衍射表明成功得到了结晶度良好的CeO<sub>2</sub>材料, 扫描电镜照片表明所得CeO<sub>2</sub>呈现纳米块状, 长度大约50 nm。交替暴露于11%与97%相对湿度环境中, CeO<sub>2</sub>纳米块的灵敏度达到281, 响应和恢复时间分别为19 s和62 s, 显示了全湿度湿敏响应的潜力。

## 关键词

CeO<sub>2</sub>, 纳米块, 水热法, 湿敏

# Synthesis and Humidity Sensing of CeO<sub>2</sub> Nanocubes

Zifan Zhang<sup>1\*</sup>, Ke Zhao<sup>1</sup>, Yibo Zhou<sup>1</sup>, Yifei Zhang<sup>1</sup>, Zhe Huang<sup>1</sup>, Wenhao Wu<sup>1</sup>, Yanyan Yin<sup>2#</sup>

<sup>1</sup>National Demonstration Center for Experimental Function Materials Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Nankai University Binhai College, Tianjin

Received: May 6<sup>th</sup>, 2023; accepted: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2023; published: Sep. 1<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

In this work, CeO<sub>2</sub> powder was synthesized using a hydrothermal method and then its humidity sensing performance was investigated. X-ray diffraction patterns show that CeO<sub>2</sub> material with good crystallinity has been successfully obtained, and scanning electron microscopy image indi-

\*第一作者。

#通讯作者。

cates that the obtained  $\text{CeO}_2$  exhibits a nanocube shape with a length of approximately  $50 \mu\text{m}$ . After alternating exposure to 11% and 97% relative humidity, the sensitivity of  $\text{CeO}_2$  nanocubes reached 281 with response-recovery time of 19 s and 62 s, respectively, indicating the potential for full humidity response.

## Keywords

$\text{CeO}_2$ , Nanocubes, Hydrothermal Method, Humidity Sensing

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

湿度是人们生产和生活等多方面的重要指标,如食品储存、工农业生产、环境监测和医疗等。湿度检测与生产生活等许多领域密切相关。许多种类的湿度传感材料都取得了巨大进展,包括金属氧化物、有机聚合物、碳基材料、陶瓷和天然纳米材料[1] [2] [3] [4] [5],然而,一些突出的问题需要进一步优化以用于实际检测,例如,低灵敏度和检测湿度范围有限。尤其是当前医疗及环保等新兴领域对湿度检测和控制的需求日渐严格[6],更加使得研发高效感湿材料日益受到关注。因此,非常有必要开发高性能和低成本的湿度传感器来检测室温下的外部环境湿度。

作为一种重要的稀土氧化物,二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )纳米材料已被广泛应用于催化、吸附和传感等方面[7] [8] [9] [10]。研究表明, $\text{CeO}_2$ 的形态对其性能,特别是气体/湿度传感有很大影响[9] [10]。目前,研究者已经报道了多种形貌的纳米  $\text{CeO}_2$ ,包括纳米球、纳米线、纳米立方体、纳米多面体和纳米片等[11]-[16]。其中, $\text{CeO}_2$ 纳米块以其高能晶面,丰富的表面缺陷以及较大的比表面积等优势成为优异的气敏材料[9],然而其在湿度检测方面的研究尚未见报道。

在本工作中,我们利用简单的水热法合成了  $\text{CeO}_2$  纳米块,在表征其结构和形貌的基础上,探索了其湿敏性能。结果表明,在全湿度范围内, $\text{CeO}_2$  纳米块是一种性能优异的湿敏材料,具有较好的实用化前景。

## 2. 实验

### 2.1. 材料合成与表征

本文中,硝酸铈和氢氧化钠均购于天津科威股份有限公司,使用前未进一步纯化。先将 0.8720 g 硝酸铈和 9.6000 g 氢氧化钠加入到 40 mL 去离子水中,磁力搅拌 1 h。然后,将所得溶液转移到 50 mL 容积的聚四氟乙烯罐中,密封,置于电热鼓风干燥箱中在  $180^\circ\text{C}$  下水热处理 24 h。待反应釜冷却至室温后,将下层白色沉淀离心,用蒸馏水和乙醇交替洗涤 3 次。最后,将沉淀物在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,在马弗炉中  $400^\circ\text{C}$  退火处理 2 h,得到淡黄色  $\text{CeO}_2$  粉末。

本工作中,采用日本理学公司的 D/Max 2500pc 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的物相,参数设定为:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA。采用美国 FEI 公司的 QUANTA FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行形貌分析,加速电压为 10 KV。

### 2.2. 传感器组装与测试

采用涂覆工艺制备平面型湿度传感器,组装步骤如下:用电烙铁将两根银引脚焊接在氧化铝平板电

极上。取少量  $\text{CeO}_2$  粉末置于研钵中，加入适量去离子水研磨成糊状。将浆料均匀地涂覆在电极表面上，置于电热鼓风干燥箱中  $40^\circ\text{C}$  干燥 12 h，组装好湿度传感器。

利用 CHS-1 型湿度传感分析系统(北京艾立特科技有限公司)测量传感器的湿度特性曲线，其中测试电压为 AC 1 V，测试频率为 100 Hz。利用饱和和溶盐法提供相对湿度(RH)，包括 LiCl (11%)和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (97%)。湿度传感器的灵敏度定义为： $S = Z_{11\%}/Z_{97\%}$ ，其中  $Z_{11\%}$  和  $Z_{97\%}$  分别代表传感器在 11% RH 和 97% RH 下的阻抗值。响应时间( $t_1$ )或恢复时间( $t_2$ )定义为传感器分别在吸湿或解吸情况下实现总阻抗变化 90%所需的时间。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 材料表征

首先利用 X 射线衍射确定了所得淡黄色粉末的物相，见图 1 的 XRD 花样。由图可见，样品的 XRD 峰与立方相  $\text{CeO}_2$  的标准卡片(PDF#81-0792)符合地很好，说明成功合成了  $\text{CeO}_2$ 。图中没有观察到反应物或者中间产物的杂峰，说明了  $\text{CeO}_2$  样品的纯度很高。此外，峰型尖锐，暗示  $\text{CeO}_2$  样品的结晶度很好。

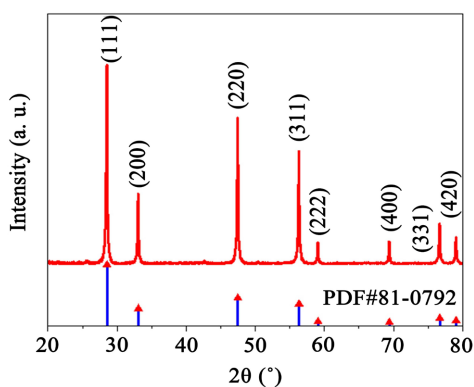


Figure 1. XRD pattern of  $\text{CeO}_2$  powder

图 1.  $\text{CeO}_2$  粉体的 XRD 花样

其次，利用扫描电镜观察了  $\text{CeO}_2$  粉体的表面形貌，见图 2 的 FESEM 照片。从图中可以看出， $\text{CeO}_2$  粉体呈现块状外形，这是立方相  $\text{CeO}_2$  微观结构的外在反映。 $\text{CeO}_2$  纳米块的平均边长大约 50 nm，呈现较好的分散性。纳米尺度的  $\text{CeO}_2$  有利于获得较大的表面原子占比，从而提升表面气 - 固反应效率，增强传感性能。

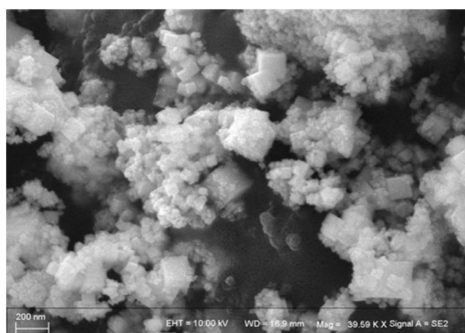
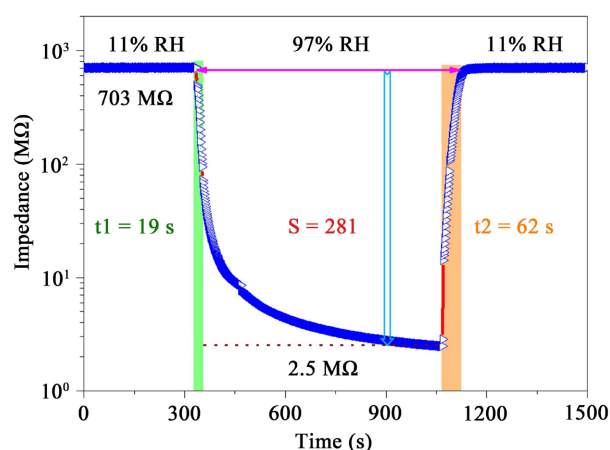


Figure 2. FESEM image of  $\text{CeO}_2$  nanocubes

图 2.  $\text{CeO}_2$  块的 FESEM 照片

### 3.2. 湿敏性能

将所合成的  $\text{CeO}_2$  纳米块组装成平面型湿度传感器, 在电压为 AC 1 V, 频率为 100 Hz 下测试了其湿敏性能, 见图 3。由图中看出, 在 11% RH 环境中,  $\text{CeO}_2$  纳米块的阻抗稳定在  $703 \text{ M}\Omega$ ; 一旦切换到 97% RH 中,  $\text{CeO}_2$  纳米块的阻抗迅速降低到  $2.5 \text{ M}\Omega$ , 响应时间短至 19 s, 而灵敏度则高达 281; 再次将传感器放回 11% RH 环境,  $\text{CeO}_2$  纳米块的阻抗则快速升高到初始基线, 相应的恢复时间为 62 s。可见, 基于  $\text{CeO}_2$  纳米块的传感器表现了优异的湿敏性能, 包括较高的灵敏度和较短的响应-恢复时间。一方面,  $\text{CeO}_2$  纳米块具有较大的比表面积, 有利于吸附更多水分子, 从而提升湿敏响应。另一方面,  $\text{CeO}_2$  纳米块暴露高活性的(100)晶面[9], 增强了对水分子的捕获能力, 也有利于提高湿敏响应。 $\text{CeO}_2$  纳米块的综合湿敏性能要优于部分已报道的结果, 比如  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  [17]、 $\text{MoS}_2/\text{Si}$  [18]和  $\text{rGO}/\text{WS}_2$  [19]等。需要指出的是,  $\text{CeO}_2$  纳米块的湿敏性能还优于文献报道的其他  $\text{CeO}_2$  纳米材料, 比如  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒[20]和  $\text{CeO}_2$  纳米带[21], 这证实了形貌调控对稀土氧化物  $\text{CeO}_2$  湿敏性能的积极作用。上述优异的性能预示了  $\text{CeO}_2$  纳米块在全湿度检测方面的实用化潜力。



**Figure 3.** Dynamic response of  $\text{CeO}_2$  nanocubes between 11% RH and 97% RH

**图 3.**  $\text{CeO}_2$  纳米块在 11%~97% RH 之间的湿敏响应

## 4. 结论

在本文中, 我们利用水热法合成了  $\text{CeO}_2$  纳米块并研究了其湿敏性能。 $\text{CeO}_2$  纳米块的结晶性良好, 长度大约 50 nm。作为湿敏材料,  $\text{CeO}_2$  纳米块在 11%~97% RH 范围内的灵敏度可达到 281, 同时响应和恢复时间分别为 19 s 和 62 s。总之, 本工作报道了一种性能优异, 具有实用化潜力的稀土氧化物湿敏材料。

## 基金项目

大学生创新创业训练计划项目(项目号: 202110060034)。

## 参考文献

- [1] Blank, T.A., Eksperiandova, L.P. and Belikov, K.N. (2016) Recent Trends of Ceramic Humidity Sensors Development: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 416-442. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>
- [2] 苏梅英, 王兢, 姚朋军, 等.  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  复合纳米纤维湿度传感器的直、交流特性研究[J]. 传感技术学报, 2011,

- 24(12): 1681-1686.
- [3] 张彤, 孙良彦, 徐宝昆. 聚合物电阻型湿敏材料的合成及其性能表征[J]. 功能材料, 2000, 31(Z1): 79.
- [4] 刘博华, 丛秀云, 黄安荣, 等.  $\text{MeCr}_2\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  系半导体陶瓷湿敏材料的微观结构和敏感特性[J]. 仪表材料, 1989, 20(1): 6-13.
- [5] 江吉周, 白赛帅, 何小苗, 等. 碳基材料在电化学传感中的研究进展[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2023, 57(2): 228-241.
- [6] Tai, H., Wang, S., Duan, Z. and Jiang, Y. (2020) Evolution of Breath Analysis Based on Humidity and Gas Sensors: Potential and Challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **318**, Article ID: 128104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128104>
- [7] Wu, M., Zhang, Y., Szeto, W., Pan, W., Huang, H. and Leung, D.Y.C. (2019) Vacuum Ultraviolet (VUV)-Based Photocatalytic Oxidation for Toluene Degradation over Pure  $\text{CeO}_2$ . *Chemical Engineering Science*, **200**, 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.056>
- [8] Ferraz, N.P., Nogueira, A.E., Marcos, F.C.F., Machado, V.A., Rocca, R.R., Assaf, E.M. and Asencios, Y.J.O. (2020)  $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Water. *Rare Metals*, **39**, 230-240. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01282-7>
- [9] Bi, H., Zhang, L.X., Xing, Y., Zhang, P., Chen, J.J., Yin, J. and Bie, L.J. (2021) Morphology-Controlled Synthesis of  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals and Their Facet-Dependent Gas Sensing Properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **330**, Article ID: 129374. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129374>
- [10] Zhang, P., Zhang, L.X., Xu, H., Xing, Y., Chen, J.J. and Bie, L.J. (2021) Ultrathin  $\text{CeO}_2$  Nanosheets as Bifunctional Sensing Materials for Humidity and Formaldehyde Detection. *Rare Metals*, **40**, 1614-1621. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01619-7>
- [11] 张皎, 江学良, 余露, 等. 水热法制备二氧化铈纳米空心球及其吸附性能研究[J]. 材料研究学报, 2016, 30(5): 365-371.
- [12] 于晓芳, 茅璞波, 葛进, 等. 以海绵为载体负载金/二氧化铈纳米线的三维材料的制备及其在连续流动系统中原位还原对硝基苯酚的研究[J]. 科学通报, 2016, 61(21): 2426.
- [13] 杜英秋. 球形立方相纳米二氧化铈-ICP-MS 法同时测定痕量铅和镉[J]. 分析试验室, 2015, 34(5): 515-519.
- [14] 高清雯, 杨智昊, 李文鹏, 等. 钴掺杂二氧化铈基层状复合固态电解质的制备及其性能[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(12): 3776-3786.
- [15] 王震平, 刘晓飞, 李国祥, 等. 高比表面积 Y-掺杂二氧化铈纳米颗粒和纳米棒的制备及电化学性质[J]. 无机化学学报, 2013, 29(1): 206-212.
- [16] 唐紫蓉, 尹霞, 张燕辉, 等. 一维  $\text{CeO}_2$  纳米管载体对 Pd 纳米粒子团聚的抑制及催化性能的提高[J]. 催化学报, 2013, 34(6): 1123-1127.
- [17] Zhang, Y., Fu, B., Liu, K.X., Zhang, Y.P., Li, X., Wen, S.P., Chen, Y. and Ruan, S.P. (2014) Humidity Sensing Properties of  $\text{FeCl}_3\text{-NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  Composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **201**, 281-285. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.075>
- [18] Lou, Z.H., Wu, D., Bu, K., Xu, T.T., Shi, Z.F., Xu, J.M., Tian, Y.T. and Li, X.J. (2017) Dual-Mode High-Sensitivity Humidity Sensor Based on  $\text{MoS}_2/\text{Si}$  Nanowires Array Heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, **726**, 632-637. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.338>
- [19] Duan, Z.H., Zhao, Q.N., Li, C.Z., Wang, S., Jiang, Y.D., Zhang, Y.J., Liu, B.H. and Tai, H.L. (2021) Enhanced Positive Humidity Sensitive Behavior of Reduced Graphene Oxide Decorated with n- $\text{WS}_2$  Nanoparticles. *Rare Metals*, **40**, 1762-1767. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01524-z>
- [20] Thakur, S. and Patil, P. (2014) Rapid Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles with Superior Humidity-Sensing Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **194**, 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.067>
- [21] Wang, C. and Wang, Y. (2015) Effects of Different Surfactants on Humidity Sensing Properties of  $\text{CeO}_2$  Nanobelts Thin Film Prepared by Hydrothermal Method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **12**, E142-E148. <https://doi.org/10.1111/ijac.12335>