

CuO-ZnO 材料於半導體型快速酒精感測之研究

Study for Semiconductor Type Fast Response Ethanol Sensor by Using of CuO-ZnO

吳仁彰、余明儒、林子軒、洪士林

Ren-Jang Wu, Ming-Ru Yu, Tzu Hsuan Lin, Shin-Lin Hung

本研究使用 CuO-ZnO 為主的材料偵測酒精，適當的 CuO 與 ZnO 比例可得到較佳的感測信號。利用酒精吸附在材料表面造成電阻變化的原理，然後將感測器電阻轉換成電壓信號來紀錄。在室溫的工作溫度下，感測材料 CuO 與 ZnO 的重量比為 1:1 時，感測信號強度在酒精濃度為 1243 ppm 下為 $S = 2.5$ ，反應時間約為 30 秒，回復時間約為 25 秒。感測材料經程溫還原 (TPR) 實驗研究發現，CuO-ZnO 之複合物為感測的活性中心。濃度的量測範圍在 1200—24000 ppm 時，信號對濃度之關係也在本篇論文研究中，預期未來此材料極有潛力應用於酒精感測。

A study for detecting ethanol was performed by application of CuO-ZnO materials, high sensor response (S) was got from the adjusting appropriate ratio of CuO and ZnO. By using the theory of resistance variation to ethanol adsorption on surface of sensing material, resistance was transformed to voltage signal and detected. In the condition 1:1 weight ratio of CuO and ZnO, the sensor response was 2.5 to 1243 ppm ethanol at room working temperature. The response and recovery times were measured as 30 and 25 s, respectively. Composite materials were the active center of CuO-ZnO by studying TPR data. Sensor response was performed with the ethanol concentration be varied from 1200 to 24000 ppm. The sensing materials are promising for the ethanol gas detection in the future.

一、前言

經由研究結果證實喝酒過量後開車與肇事是有關的⁽¹⁾，表 1 顯示身體酒精濃度與肇事率 (行為表現) 之關係，當呼氣中酒精濃度大於 0.25 mg/L 時，會讓駕駛者反應變得遲緩，駕駛能力變差，因

此近年來國內外相關的法規越趨嚴格。然而到底喝酒不能超過多少量，駕車才安全呢？則因各人身體狀況而異，但一般說來是與體重成正比，新竹縣政府警察局提供了「體重與呼氣酒精濃度之飲酒量計算表」，如表 2 所示，以供民眾參考⁽¹⁾。如果飲酒過量，依「新修正道路交通管理處罰條例」相關規

表 1.
身體酒精濃度與肇事率 (行為表現) 之關係表⁽¹⁾。

呼氣中酒精濃度	行為表現或狀態	肇事率
0.25 mg/L (0.05% ; 50 mg/dL)	複雜技巧障礙、駕駛能力變壞	2 倍
0.40 mg/L (0.08% ; 80 mg/dL)	多話、感覺障礙	6 倍
0.50 mg/L (0.10% ; 100 mg/dL)	說話含糊、腳步不穩	7 倍
0.55 mg/L (0.11% ; 110 mg/dL)	平衡感與判斷力障礙升高	10 倍
0.75 mg/L (0.15% ; 150 mg/dL)	明顯酒醉、步履蹣跚	25 倍
0.85 mg/L (0.17% ; 170 mg/dL)	噁心、步履蹣跚	50 倍
1.50 mg/L (0.30% ; 300 mg/dL)	呆滯木僵、可能昏迷	迷醉
2.00 mg/L (0.40% ; 400 mg/dL)	呼吸中樞麻痺、漸進死亡	無法開車
2.50 mg/L (0.50% ; 500 mg/dL)	致死	

定，酒後駕車行為人經濃度測試超過規定標準值 (吐氣酒測 0.25 mg/L；抽血檢測達 0.05 %) 以上，依法舉發酒後駕車。吐氣酒測 0.55 mg/L 以上、抽血檢測達 0.11 % 以上者，並依刑法 185-3 條規定移送公共危險罪偵辦⁽²⁾。

由上述可知，酒精量測的準確性對於執法單位或一般民眾就顯得相當重要，然而若考慮方便性，則酒精感測器 (alcohol sensor) 是很便民的一種商品。目前酒精感測器的商品大多使用電化學法來偵測酒精濃度⁽³⁻⁵⁾，這也是國內警察單位在檢測酒駕者有無超出法規的酒測器原理。電化學法有不易受

環境濕度影響的優點，但是卻有電極壽命的限制，並有干擾性及電極價格較高的問題。另一種感測器的價格較便宜，可用於大眾自我檢測及警示之用，是利用固態式的方法來偵測⁽⁶⁻¹⁰⁾，如果可以克服穩定性及干擾性的問題，則未來應極具潛力。以下將就固態式感測材料之最近三年的研究，整理如表 3⁽⁶⁻¹¹⁾ 所示。

表 3 顯示了近年來諸多研究人員積極地尋求在室溫下就可以感測酒精的材料。一般使用金屬氧化物當作感測材料，其工作溫度都需要高溫。T. R. Long 使用常見的氣體感測材料二氧化錫 (SnO₂) 當

表 2.
體重與呼氣酒精濃度達到 0.25 mg/L 之飲酒量計算表⁽¹⁾。

體重	50 kg	60 kg	70 kg	80 kg	90 kg	每瓶容量
純酒精	40 cc	48 c.c	56 c.c	64 c.c	72 c.c	
啤酒 (酒精 5%)	800 cc 1.33 瓶	960 cc 1.60 瓶	1120 cc 1.87 瓶	1280 cc 2.13 瓶	1440 cc 2.40 瓶	600 cc
紅酒 (酒精 12%)	333 cc 0.44 瓶	400 cc 0.53 瓶	466 cc 0.62 瓶	533 cc 0.71 瓶	600 cc 0.80 瓶	750 cc
紹興酒 (酒精 16%)	250 cc 0.42 瓶	300 cc 0.50 瓶	350 cc 0.58 瓶	400 cc 0.67 瓶	450 cc 0.75 瓶	600 cc
米酒 (酒精 20%)	200 cc 0.33 瓶	240 cc 0.40 瓶	280 cc 0.47 瓶	320 cc 0.53 瓶	360 cc 0.60 瓶	600 cc
米酒頭 (酒精 35%)	114 cc 0.15 瓶	137 cc 0.18 瓶	160 cc 0.21 瓶	183 cc 0.24 瓶	205 cc 0.27 瓶	750 cc
白蘭地 (酒精 40%)	100 cc 0.17 瓶	120 cc 0.20 瓶	140 cc 0.23 瓶	160 cc 0.27 瓶	180 cc 0.30 瓶	600 cc
高粱酒 (酒精 58%)	69 cc 0.09 瓶	83 cc 0.11 瓶	97 cc 0.13 瓶	110 cc 0.15 瓶	124 cc 0.17 瓶	750 cc
大麴酒 (酒精 65%)	61.5 cc 0.08 瓶	74 cc 0.10 瓶	86 cc 0.11 瓶	98.5 cc 0.13 瓶	111 cc 0.15 瓶	750 cc

作者／年代	使用材料	量測方法及結果	工作溫度／°C
T. R. Ling ⁽⁶⁾ /2006	Pt、CaO、SiO ₂ /SnO ₂ 薄膜	電阻量測 $S = R_{\text{air}}/R_{\text{alcohol}}$ $S = 9-10$ (at 3000 ppm alcohol)	350
Y. Li ⁽⁷⁾ /2006	薄膜 SnO ₂	電阻量測 $S = 193$ at 40000 ppm	室溫
C. P. Melo ⁽⁸⁾ /2005	Ppy blends	電阻量測 $S = 5.5-7$ (PEO/Ppy) pure ethanol vapor	室溫
J. S. Huh ⁽⁹⁾ /2005	Ppy-PVA	電阻量測 $S\% = S * 100\%$ $S\% = 2.5-7\%$ from 49-1059 ppm methanol	室溫
M. Cooper ⁽¹⁰⁾ /2007	不同種類聚合物	震盪頻率變化 Sensor array of QCM $S = -\Delta f/Hz$ (PE-co-VA) $S = 58$ at ethanol 320 ppm	室溫
R. J. Wu ⁽¹¹⁾ /2008	CNT/NaClO ₄ /Ppy	電阻變化 $S = 1.03$ at ethanol 53 ppm	室溫
R. J. Wu/this work (2008)	1:1 CuO-ZnO	電阻變化 $S = 2.5$ at ethanol 1243 ppm	室溫

表 3.
固態式感測器之研究狀況。

作偵測酒精的材料⁽⁶⁾，並發現在工作溫度 350 °C、3000 ppm 酒精濃度下，感測信號 (sensor response, S ; $S = R_{\text{air}}/R_{\text{alcohol}}$) 約由 9 至 10。而添加 Pt 可以增加感測信號的值⁽⁶⁾，加入 CaO 可以減少反應時間 (response time)，加入適量的 SiO₂，則可以增加感測器的穩定性 (stability)。Y. Li 直接將 SnCl₄ 處理及鍛燒⁽⁷⁾，可以得到薄膜式的 SnO₂ 氣體感測器，在室溫的工作溫度下，感測信號 S 在酒精濃度為 40000 ppm 時，可達 193，而此薄膜式的 SnO₂ 氣體感測器具有反應及回復時間 (recovery time) 非常快速的優點⁽⁷⁾，分別僅需 5 及 1 秒。

另一類室溫下即可感測酒精氣體的材料是使用一些高分子⁽⁸⁻¹⁰⁾。C. P. Melo 使用 poly (caprolactone)、PEO (poly (ethylene oxide))、poly (methyl-methacrylate)、PVA (poly (vinyl alcohol)) 及 poly (vinyl-acetate) 與聚吡咯 (poly-pyrrole, Ppy) 的混合材料⁽⁸⁾，來偵測揮發性有機化合物 (volatile organic compound, VOC)，其中也包括酒精，由研究結果發現在室溫純乙醇蒸氣下，使用 PEO-Ppy 材料，感測信號 S 為由 5.5 至 7。J. S. Huh 利用

Ppy-PVA 感測材料偵測 49–1059 ppm 甲醇氣體⁽⁹⁾，結果發現在室溫下感測信號 $S\%$ 由 2.5 至 7%。M. Cooper 使用陣列式 (array) 的高分子感測材料⁽¹⁰⁾，藉由石英晶體微天平 (quartz crystal microbalance, QCM) 的原理，晶體基板因吸附乙醇而造成頻率的變化。在酒精濃度為 320 ppm 時，其感測信號 $S^{(10)}$ ， $S = \Delta f/Hz$ ，其值為為 58，其所使用的高分子有 PVPyr (poly (vinylpyrrolidone))、PE-co-MA (poly (ethylene-co-methylacrylate))、PVPK (poly (vinylphenylketone))、PVC (poly (vinyl chloride))、PMMA (poly (methyl methylacrylate))、PE-co-VA (poly (ethylene-co-vinyl acetate)) 及 PS (poly (styrene))。

奈米碳管 (carbon nanotube, CNT) 是常用來添加在化學感測器 (chemical sensor) 中的奈米材料，其有高比表面積、高吸附性、可增進材料導電性，以及增加感測信號的優點。在筆者的研究中發現添加了少量的 CNT，在用超酸鹽 (即過氯酸鈉 (NaClO₄)) 改質 Ppy 的材料中⁽¹¹⁾，對於高濃度 (30000 ppm) 的乙醇氣，有反應時間 (20 s) 及回復時間 (20 s) 極為快速的優點，但是穩定性不佳。

本研究團隊期望能發展一穩定性佳、製作簡易、材料成本低，並可在室溫工作的材料。CuO-ZnO 觸媒一般常用於甲醇製氫、蒸氣重組反應及部分氧化反應⁽¹²⁻¹⁴⁾，本文敘述 CuO-ZnO 作為乙醇感測材料的優良特性。

二、實驗部分

1. 感測元件製備

(1) 基板製備

準備大小為 10 mm × 5 mm 的氧化鋁基板 (substrate)，在基材上利用網版印刷 (screen printing) 技術印上一對梳子狀的黃金層，如圖 1 所示。待感測材料覆蓋之後，即可接上接腳，作為連接信號之用。

(2) 感測材料製備

製備 C₂H₅OH 感測材料 ZnO-CuO 方式，為將兩種材料 ZnO 和 Cu(NO₃)₂ 依照不同的重量比例混合均勻，鍛燒得到不同比例的 ZnO-CuO。如所需比例為 1:1，則 ZnO 秤取 0.2 g，Cu(NO₃)₂ 秤取 0.2 g，將兩者放置於燒杯中，加入適當的水，將兩者充分均勻攪拌，再加熱至水分蒸乾，取出後磨細，鍛燒 400 °C 後得到為 1:1 比例的 ZnO-CuO。

若將 ZnO 粉末與不同重量比的 Cu(NO₃)₂ 加水

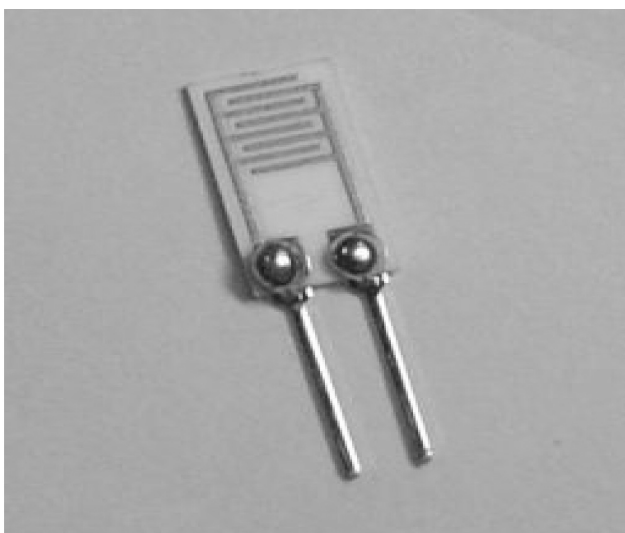


圖 1. 印上金電極之氧化鋁基板。

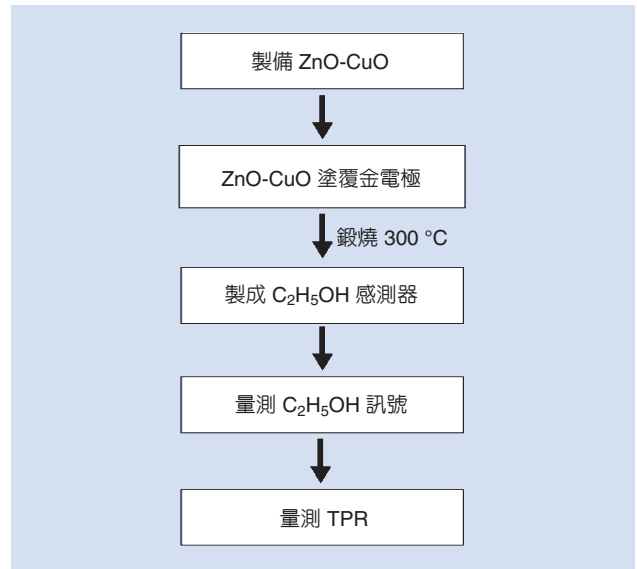


圖 2. 感測材料之製作方式。

充分混合均勻，加熱至水分蒸乾後，取出磨細，鍛燒 400 °C 2 小時後，即得到我們所需的比例材料 ZnO-CuO。將該比例的材料加入適當 Tin (II) 2-ethylhexanoate 當塗覆劑，混合均勻後，再均勻塗覆於金電極氧化鋁基板上，將塗覆好的基板以 110 °C 烘乾 1 小時後，置於高溫爐以 300 °C 鍛燒，1 小時後即得到所需的 C₂H₅OH 氣體感測器，製作方式如圖 2 所示。將鍛燒好的基板接上導線，並接上訊號擷取裝置，再測量它的電阻變化。

2. 實驗系統

以兩具流量計 (flow meter) 來控制酒精與空氣的流量，系統可以改變酒精的混合蒸氣濃度值由 1240 ppm 至 24000 ppm。將混合氣導入半圓球狀的玻璃反應區與基板上成長聚合物感測材料進行感測實驗，記錄電阻隨時間的變化，同時也作出感測信號對濃度變化之關係圖，所有實驗進行的環境溫度為 25 ± 3 °C。

3. 程溫還原分析

程溫還原 (temperature-programmed reduction, TPR) 分析可觀察載體表面上觸媒之還原行為，並且可以知道觸媒與載體間之鍵結強弱。如圖 3 所示，利用升高溫度與通入高還原性氣體 (氫氣、CO

等)，使吸附在觸媒的表面粒子脫附出來，再將其通入一偵測器 (TCD) 中，然後以物質濃度對溫度作圖。在 TPR 圖譜中，每個波峰的面積反映各活性金屬成分在觸媒表面的含量。一般而言，若鍵結強度高，則分散性良好，反之，則分散性不佳。該技術的另一項用途，在於利用 TPR 技術可獲知還原所需的溫度及時間，若有觸媒在反應前須經還原活化處理，便可藉此得知相關資訊。本研究所使用之 TPR 為筆者實驗室自行組裝的設備。

三、理論計算

以商用分子計算軟體 Materials Studio[®] version 4.2 (Accelrys Software Inc., <http://www.accelrys.com/products/mstudio/>) 為主，架構在 MS adsorption 的套件平台上。使用軟體之計算法是以最低能量的觀念，計算分子間的作用力及最佳化分子空間排列方式。該計算方式即是將 CuO 及 ZnO 經過晶格參數 (crystal) 框住後，即可求出框住分子之最小化 (minimize) 能量，而獲得最佳化分子圖形⁽¹¹⁾。力場 (force field) 參數是使用軟體的 compass 方式，再讓最佳化排列的分子 CuO/ZnO 與乙醇分子吸附。

四、結果與討論

1. TPR 實驗結果

圖 4 顯示 CuO、ZnO 及不同比例 CuO-ZnO 之 TPR 圖譜，在 300 °C 附近的波峰，判定為 CuO 被氫氣還原成 Cu 原子。而在大於 900 °C 的波峰，則判定為 ZnO 被氫氣還原成 Zn 原子。由 TPR 圖譜也可以看出 1:1 CuO-ZnO 的還原溫度有三區。320 °C 附近是受到 ZnO 影響，使得還原溫度提高，在大於 900 °C 的波峰，則判定為 ZnO 被氫氣還原成 Zn 原子。另外，在 600 °C 附近的波峰判斷是 CuO-ZnO 的複合物。

2. 計算乙醇吸附結果

利用計算法 MS adsorption 方式計算乙醇分子和 CuO/ZnO 材料表面的吸附，乙醇吸附表面計算結果為放熱。而分子吸附放熱的數值 (kcal/mol) 會隨乙醇的分子數目增加而降低。如圖 5 所示，單一乙醇分子的吸附在 CuO 表面形成的 O-Zn 及 H-O 鍵長約為 3.9 及 3.1 埃 (1 埃 = 1×10^{-8} cm = 1×10^{-10} m)，而吸附熱約為 -19 至 -20 kcal/mol，判定為接近化學吸附 (-40 kcal/mol) 的強氫鍵 (-10

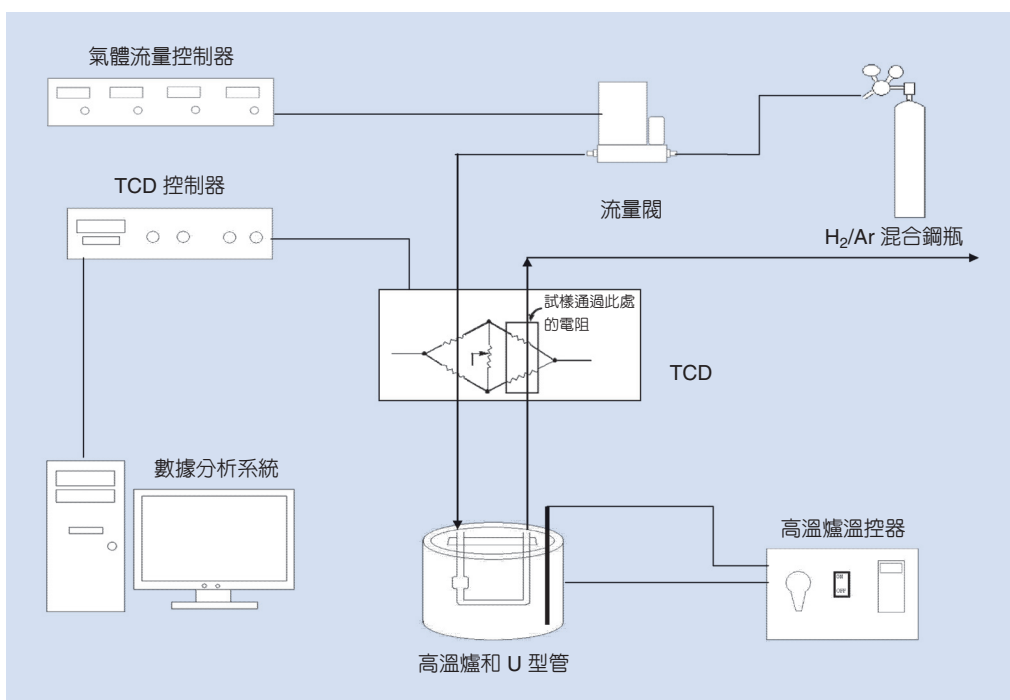


圖 3. 程溫還原分析儀系統。

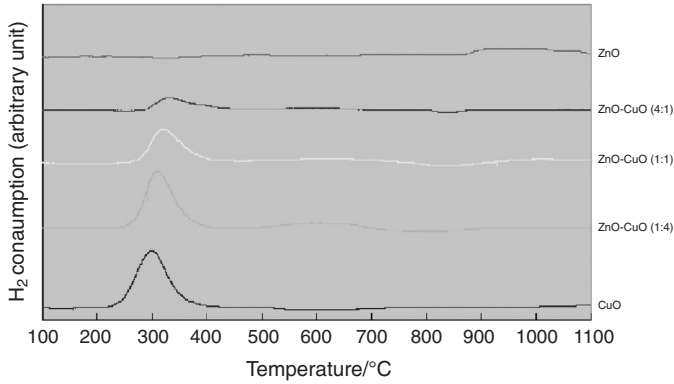


圖 4. CuO、ZnO 及 CuO-ZnO 之 TPR 圖譜。

kcal/mol)。圖 6 顯示當乙醇分子吸附量增多時，分子吸附放熱的數值會下降。當乙醇分子吸附量增多為 10，分子吸附放熱的數值會降為 -2.2 kcal/mol，此值落在凡得瓦鍵 (-1 kcal/mol) 與弱氫鍵 (-4 kcal/mol) 的大小範圍附近。在實際狀況下，每一個吸附位置都有許多乙醇分子吸附，吸附量遠大於 10，因此實際狀況中分子是以弱氫鍵及接近凡得瓦鍵吸附於材料表面。

3. 感測信號對 CuO-ZnO 材料及時間之關係

圖 7 為不同比例 CuO-ZnO 感測材料對 1243 ppm 濃度的酒精氣體之感測曲線，加入 1243 ppm 濃度酒精氣體 (alcohol inlet) 之後，電阻會上升，將酒精氣體移除後，通入空氣 (air inlet)，電阻會下降，其感測信號以 1:1 之 ZnO-CuO 為最高，其 $S = 2.5$ ， $S = R_{\text{alcohol}}/R_{\text{air}}$ 。 R_{air} 為感測器在無酒精之空氣

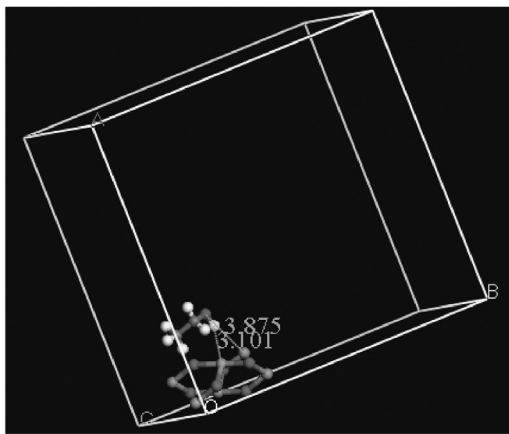


圖 5. 模擬計算乙醇分子吸附在 CuO 表面。

表 4. 1:1 之 ZnO-CuO 感測材料反應及回復時間對濃度數據。

酒精濃度 ppm	T_{90}/s	T_r/s	Sensor response/S
1243	30	25	2.5
4210	28	15	13.3
8557	25	15	28.1
13157	23	10	54.5
18306	20	8	127.3
23923	15	5	200.2

下之電阻， R_{alcohol} 為感測器在特定酒精濃度下之電阻。另外，單獨的 CuO 及 ZnO 材料對酒精都無感測信號，即 $S = 1$ ，所以合併 TPR 實驗的結果，可以判定 CuO-ZnO 的複合物 (composite) 為感測之活性位置所在，即活性中心 (active center)。

圖 7 顯示 1:1 的 ZnO-CuO 感測材料對酒精氣體之感測的反應時間 (T_{90}) 及回復時間 (T_r) 極為快速，分別為 30 及 25 秒，原因為乙醇分子是以弱氫鍵及凡得瓦鍵吸附於材料表面，是極弱的吸附，因此很容易脫附。商用氣體感測器之規格為反應時間及回復時間約為 1.5 至 2 分鐘內。

4. 反應時間及回復時間對濃度之關係

表 4 顯示 1:1 的 ZnO-CuO 感測材料反應及回復時間對濃度之關係，由表 4 可以看出，濃度越高，反應及回復時間較快。在 1243 ppm 酒精濃度

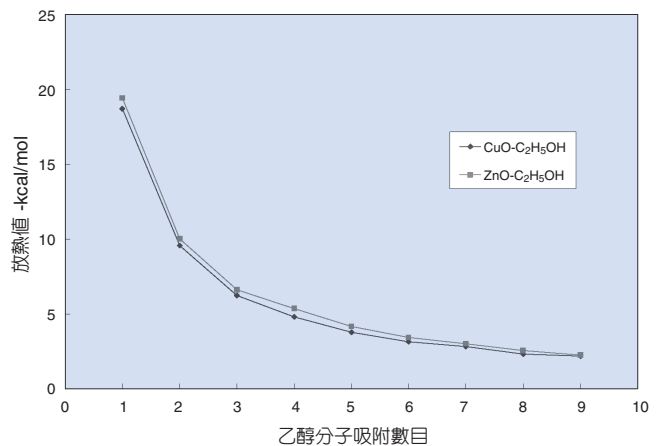


圖 6. 計算乙醇分子數目於 CuO/ZnO 材料表面的吸附能關係。

時反應及回復時間分別為 30 及 25 秒，非常快速。表 4 也顯示在 24000 ppm 之酒精濃度，感測信號 $S = 200$ ，反應及回復時間分別為 15 及 5 秒。當酒精濃度較高時，乙醇分子吸附量增加，根據上述的理論計算顯示，平均乙醇分子的吸附熱降低，脫附較容易，所以脫附時間及回復時間變短。

5. 感測信號與濃度之關係

將 1:1 ZnO-CuO 感測材料的感測信號與濃度之關係作圖，如圖 8 所示。圖 8 顯示酒精濃度越高，感測信號 (S) 越強，酒精濃度為 24000 ppm 時， $S = 200$ ，因此 CuO-ZnO 應是極具潛力的感測材料。

五、結論

本研究使用較普遍的材料 CuO-ZnO 為主，1:1 CuO 與 ZnO 比例可得到較佳的感測信號。在室溫的工作溫度下，感測材料 CuO 與 ZnO 的重量比為 1:1，感測信號強度在酒精濃度為 1243 ppm 下 $S = 2.5$ ，反應時間約為 30 秒，回復時間約為 25 秒，而分子吸附放熱的數值 (kcal/mol) 會隨乙醇的分子數目增加而降低。當酒精濃度較高時，乙醇分子吸附量增加，吸附及脫附的時間變短。感測材料經程溫還原 (TPR) 實驗研究，發現 CuO-ZnO 之複合物為感測材料之活性中心。濃度由 1243 增加到

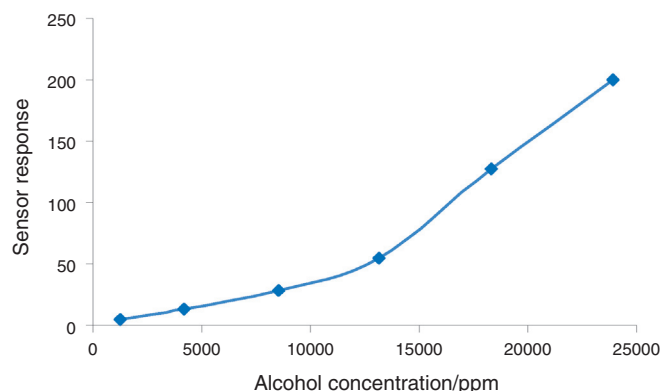


圖 8. 1:1 之 ZnO-CuO 感測材料信號與酒精濃度之關係。

24000 ppm 時，感測信號由 2.5 增加到 200，預期未來此材料極有潛力應用於酒精感測。

參考文獻

1. 新竹縣警察局資訊網, <http://www.hchpb.gov.tw/index.php?act=area&AreaID=22&ID=168>.
2. 新修正道路交通管理處罰條例, http://www2.isu.edu.tw/upload/04/3/files/dept_3_lv_3_46.htm.
3. J. J. Huang, W. S. Hwang, Y. C. Weng, and T. C. Chou, *Thin Solid Films*, in press (2007).
4. 呼氣酒測器如何測出我喝了多少酒呢?中央警察大學鑑識科學系-張維敦, <http://sa.ylib.com/circus/circusshow.asp?FDocNo=385&DocNo=612&CL=8>.
5. 酒精測試器, Alcohol Breath Tester, <http://www.cpu.com.tw/kh/home/alcohol/abt280.html>.
6. T. R. Ling and C. M. Tsai, *Sens. Actuators*, **B 119**, 497 (2006).
7. H. C. Wang, Y. Li, and M. J. Yang, *Sens. Actuators*, **B 119**, 380 (2006).
8. C. P. Melo, B. B. Neto, E. G. Lima, L. F. B. Lira, and J. E. G. Souza, *Sens. Actuators*, **B 109**, 348 (2005).
9. L. Jiang, H. K. Jun, Y. S. Hoh, J. O. Lim, D. D. Lee, and J. S. Huh, *Sens. Actuators*, **B 105**, 132 (2005).
10. C. A. Mills, J. Beeley, C. Wyse, D. R. S. Cumming, A. Glidle, and J. M. Cooper, *Sens. Actuators*, **B 125**, 85 (2007).
11. R. J. Wu, Y. C. Huang, M. R. Yu, T. H. Lin, and S. L. Hung, *Sens. Actuators B*, (2008) in press.
12. J. Agrell, M. Boutonnet, I. M. Cabrera, and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.*, **A 253**, 201 (2003).
13. 顏士偉, 用於甲醇蒸氣重組反應產製氫氣之銅鋅氧化物擔體觸媒之研究, 國立成功大學化學工程系碩士論文 (2004).
14. 呂嘉哲, 應用在甲醇水蒸氣重組之 Cu/CeO₂ 和 Cu/ZnO 觸媒研究, 大同大學化學工程系碩士論文 (2006).

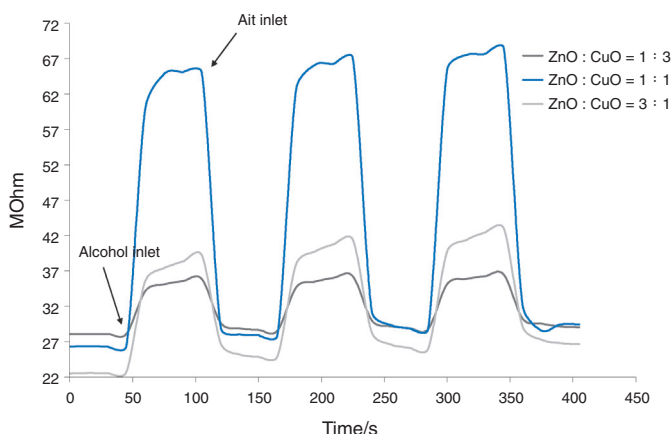


圖 7. 不同比例 CuO-ZnO 感測材料對 1243 ppm 濃度之酒精氣體感測曲線。

-
- 吳仁彰先生為國立清華大學化學博士，現任靜宜大學應用化學系副教授。
 - 余明儒先生現為靜宜大學應用化學研究所博士班學生。
 - 林子軒先生現為國立交通大學土木工程研究所博士班學生。
 - 洪士林先生為美國俄亥俄州立大學土木工程博士，現任國立交通大學土木工程系教授。
 - Ren-Jang Wu received his Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently an

associate professor in the Department of Applied Chemistry at Providence University.

- Ming-Ru Yu is currently a Ph.D. student in the Department of Applied Chemistry at Providence University.
- Tzu Hsuan Lin is currently a Ph.D. student in the Department of Civil Engineering at National Chiao Tung University.
- Shin-Lin Hung received his Ph.D. in civil engineering from Ohio State University, USA. He is currently a professor in the Department of Civil Engineering at National Chiao Tung University.