

24) 355-359

研究简报

纳米氧化锌的乳液合成、结构表征与气敏性能

徐甲强* 潘庆谊* 孙雨安 李占才

(郑州轻工业学院化学工程系, 郑州 450002)

0614.241
0657.1

利用化学沉淀法、乳液法及微乳液法合成了不同晶粒尺寸的纳米氧化锌气敏材料;用X射线衍射和透射电镜、研究了材料的晶体结构和陶瓷微结构,并利用科西-科西法和德拜-谢乐法计算了材料的平均晶粒度和晶格畸变;和静态配气法测试了材料对乙醇、汽油、氢气、丁烷、六氟化硫的气体灵敏度。实验结果表明:微乳液法和阴离子表面活性剂乳化法合成的氧化锌具有颗粒小,气体灵敏度高和工作温度低的特点。

气敏材料

关键词: 氧化锌 纳米材料 乳液合成 气体传感器 晶粒度

ZnO 是一种多功能材料,在压电陶瓷、颜料、石油化工催化剂及敏感材料领域取得了广泛的应用。作为气敏材料,ZnO 是研究最早、应用最广的气敏材料之一^[1],它的优点是:对可燃气体具有较高的气体灵敏度,通过掺杂可提高氧化锌的气敏选择性,从而达到对硫化氢、氟立昂、酒精蒸汽和一氧化碳等气体的选择性检测^[2-4]。ZnO 气敏材料的缺点是工作温度较高,一般为400~500℃,气敏选择性较差。目前国内外对纳米 ZnO 应用的报道偏重于催化剂、涂料和压电陶瓷等领域,其制备工艺复杂,对试剂要求较高。本文报道利用微乳液法及阴离子表面活性剂乳化法合成了纳米尺寸的 ZnO 气敏材料,工艺简单,颗粒均匀,气敏效应好。

1 实验方法

1.1 氧化锌材料的制备

1.1.1 化学沉淀法 室温下,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,不断搅拌,控制溶液的 pH 值为 8~8.8,得到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,在室温下陈化 36 h,过滤并用蒸馏水洗涤干净后,于 80℃ 干燥、研磨后,600℃ 灼烧 2 h 即得 ZnO 微粉。

1.1.2 乳化法 分别取 25 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液于 6 只 250 ml 烧杯中,然后分别加入 5 ml $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Tween-80、Tween-40、乳化硅油、ABS+Tween-80 (1:1)、ABS、新洁尔灭 ($\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{BrN}$) 等表面活性剂溶液,不断搅拌得乳化液。在不断搅拌下往乳化液中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 做沉淀剂,调节溶液的 pH 值为 8~8.8,其他同 1.1.1。

收稿日期:1997-09-12, 收修改稿日期:1997-11-20,

河南省自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人。

* 现在上海大学化学化工学院。

第一作者:徐甲强,男,34岁,副教授;研究方向:氧化物半导体气敏材料的纳米化与选择性研究。

1.1.3 微乳液法 取 25 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 加入环己烷 10 ml, 正丁醇 15 ml, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ABS 5 ml, 搅拌后得透明液, 然后加入双氧水 2 ml, 控制温度为 60°C , 用 $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 做沉淀剂, 控制 $\text{pH}=8\sim 8.8$, 其他同 1.1.1。

1.2 纳米材料的表征与气敏性能测试

用 X-射线衍射法(D/max-rA 型)测定所得材料的晶体结构; 用科西-科西法和德拜-谢乐法计算 ZnO 材料的平均晶粒度和晶格畸变值; 用透射电镜(H-600 型)观察 ZnO 材料的陶瓷微结构。

气敏元件的结构采用旁热式, 测试线路用恒压法^[5], 用 RQ-2 型气敏特性测试仪测试材料在空气中的电阻 R_a 及检测气氛中的电阻 R_s , 用 $\beta(R_s/R_a)$ 表示气敏元件的灵敏度。气敏元件的热处理条件为 600°C 、2 h, 老化条件为 320°C 、240 h。测试气体及浓度是: 乙醇、汽油 (0.01 vol%); 氢气、丁烷和六氟化硫 (0.2 vol%)。

2 实验结果

2.1 制备方法对 ZnO 材料微结构的影响

所得材料经 X 射线衍射分析, 全部为纤锌矿型多晶体 ZnO, 材料的平均晶粒度及晶格畸变值经科西-科西法和德拜-谢乐法计算, 结果列于表 1。由表 1 可得如下结论:

2.1.1 施加表面活性剂可以降低沉淀法 ZnO 的平均晶粒度。平均晶粒度由大到小顺序为: 沉淀法 (50 nm) > 阳离子表面活性剂乳化法 (40~50 nm) > 非离子表面活性剂乳化法 (20~50 nm) > 阴离子表面活性剂乳化法 (~20 nm) > 阴离子表面活性剂微乳液法 (20 nm)。

2.1.2 微乳液法制得的 ZnO 材料, 在 (100)、(110) 和 (113) 三个晶面上测得的平均晶粒度皆为 19.5, 生长均匀。

2.1.3 乳化硅油非离子表面活性剂较其他非离子表面活性剂制得的材料颗粒小, 而且晶格畸变大, 有 0.28%。

表 1 纳米氧化锌的平均晶粒度与晶格畸变

Table 1 Distortion and Mean Grain Size of Nanometer ZnO

materials	chemical microemulsion			emulsion method with surfactants						
	process	precipitation	method				emulsion silicon oil	ABS Teen-80	C ₂₁ H ₃₃ BrN	
mean	Cauchy-Cauchy	—	—	22.6	62.4	40.6	28.2	53.3	—	
gain	(100)	66.2	19.5	17.9	49.8	23.7	17.9	23.4	56.5	
size	Scherrer	(110)	55.5	19.5	14.9	46.2	19.8	14.2	19.6	47.7
(nm)	(113)	59.3	19.5	14.7	42.4	17.5	13.0	17.0	49.5	
lattice distortion (%)	—	—	—	0.17	0.08	0.27	0.28	0.30	—	

部分样品的透射电镜照片示于图 1。由图 1 测试出的平均颗粒尺寸大小规律与 X 射线衍射法结果一致。微乳液法 ZnO 颗粒最小, 而且外观均匀, $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 制得产品的平均颗粒尺寸仅为 17 nm; 未加表面活性剂的沉淀法和阳离子表面活性剂乳化法得到的 ZnO 颗粒外观不规则, 颗粒尺寸较大, 前者是 70 nm, 后者为 61 nm; ABS 阴离子表面活性剂乳化法效果好, 所得 ZnO 为均匀的球形颗粒, 平均颗粒尺寸只有 20 nm; 非离子表面活性剂 Tween-80 乳化

法制得的 ZnO 材料颗粒也较均匀,平均颗粒尺寸为 50 nm。

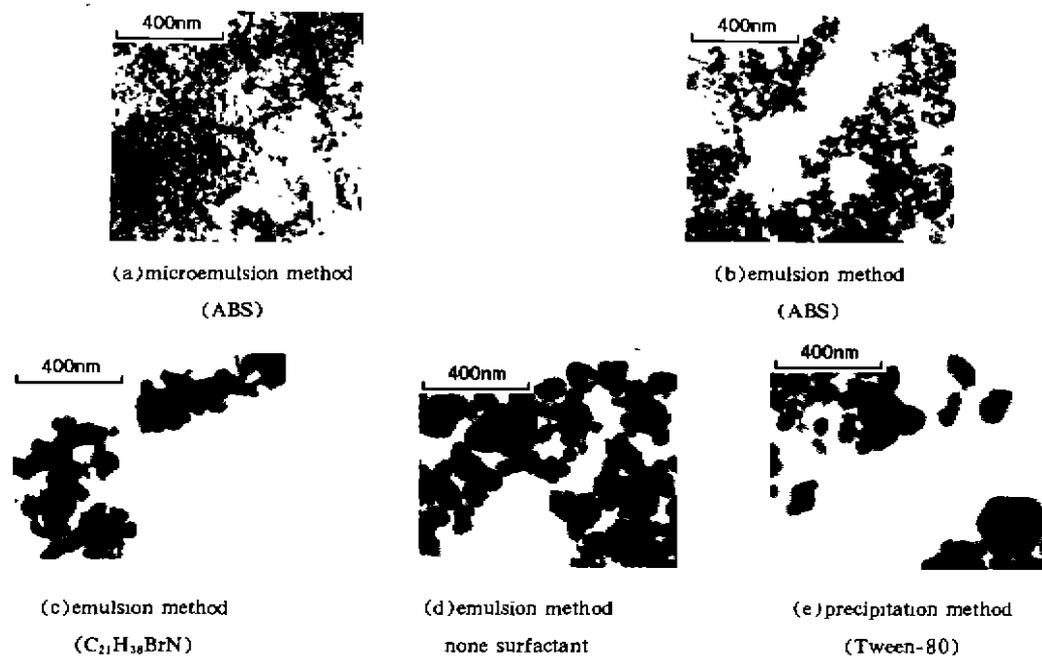


图 1 纳米氧化锌的透射电镜图

Fig. 1 TEM patterns of nanometer ZnO

2.2 不同晶粒尺寸 ZnO 的气体灵敏度

用静态配气法测试了 ZnO 气敏元件在不同加热功率下对乙醇、汽油、丁烷、氢气和六氟化硫等气体的灵敏度,所得数据示于表 2 中。从表 2 可以看出,纳米 ZnO 对 C_4H_{10} , 汽油的气体灵敏度较高,其次是 SF_6 , 而对 H_2 和 C_2H_5OH 的灵敏度较低。除乳化硅油乳化法 ZnO 外, ZnO 的气体灵敏度随晶粒增大而减小。

表 2 不同晶粒尺寸 ZnO 的气体灵敏度

Table 2 Gas Sensitivity of ZnO with Different Particle Size

materials process	microemulsion method	emulsion with silicon oil	emulsion with Tween-40	emulsion with Tween-80	precipitation with $NH_3 \cdot H_2O$	precipitation with $NH_3 \cdot H_2O$
calcined conditions	600℃ 2 h	600℃ 2 h	600℃ 2 h	600℃ 2 h	600℃ 2 h	800℃ 2 h
grain size	≤ 20 nm	~ 30 nm	~ 40 nm	~ 50 nm	~ 70 nm	3.7 μm
$\beta(H_2)$	6.4 ^a (4.0) ^b	4.2(3.8)	4.2(3.0)	3.0(2.1)	3.4(2.0)	—(2.2)
$\beta(C_4H_{10})$	8.2(5.2)	15(8.2)	8.5(5.2)	4.2(3.3)	4.5(2.6)	—(1.6)
$\beta(SF_6)$	6.1(4.7)	8.3(5.8)	6.3(3.8)	4.0(2.6)	4.0(2.1)	—
$\beta(\text{gasoline})$	11.5(5.0)	18.2(12.6)	9.5(5.6)	5.4(4.0)	4.2(2.7)	1.6(2.5)
$\beta(C_2H_5OH)$	4.8(4.9)	5.0(6.3)	3.2(4.7)	6.5(4.7)	4.1(2.5)	3.8(6.0)

a: 240℃ b: 300℃

3 讨论

3.1 制备方法对 ZnO 陶瓷微结构的影响

从图 1 可以看出用一般沉淀法所得的 ZnO, 由于晶核的形成与生长阶段没有分开, 所得材料的颗粒大小相差悬殊, 而加入表面活性剂处理后, 材料的颗粒大小趋于均匀^[1]。

在制备 Zn(OH)₂ 的过程中, 胶团可能由于表面羟基的两性解离而使胶团带正电, 容易从溶液中吸引异性离子, 排斥同性离子而形成双电层。这样阴离子表面活性剂 ABS 就很容易以其极性基吸附在荷正电的胶团表面, 疏水基碳氢链朝向水层, 对胶粒起到很好的分散作用, 所以阴离子表面活性剂乳化法所得 ZnO 颗粒最小。阳离子表面活性剂由于很难吸附在荷正电的胶团表面, 对胶团的分散性差, 因而所得产品颗粒较大。非离子表面活性剂有较好的乳化分散性, 制得的 ZnO 颗粒也较小。乳化硅油由于高聚甲基的疏水性, 使胶团能比较好地分散, Tween-80、Tween-40 由于含有相当数量聚氧乙烯基, 亲水性强, 可高度水化, 一部分被吸附在胶团表面, 大部分伸向水相, 阻碍胶团之间的聚集, 从而起到分散沉淀物的作用。由于非离子表面活性剂活性基团不同, 分子大小不同, 被吸附在胶团表面的能力不同, 因而制得的 ZnO 材料颗粒大小也不相同。

微乳液法合成的 ZnO 平均晶粒度只有 19 nm, 而且结构均匀、分散性好。这是由于油水乳液中沉淀物处于高度的分散状态、外被表面活性剂的保护膜, 助表面活性剂又增强了膜的弹性与韧性, 使沉淀颗粒很难聚集, 颗粒成核阶段与生长阶段分开进行, 并促进成核, 从而控制了晶粒生长。

3.2 颗粒尺寸对 ZnO 气体灵敏度的影响

众所周知, ZnO 与 SnO₂ 一样是典型的表面控制型气敏材料, 通常 ZnO 的颗粒越小, 比表面积越大, 氧吸附量越大, 材料的气体灵敏度越高。从表 1~2 数据可以看出, 制备方法不同, 制得的材料颗粒大小不同, 气体灵敏度也不同。乳液法合成的 ZnO 由于颗粒比沉淀法 ZnO 小, 而获得比沉淀法 ZnO 更高的气体灵敏度。当材料的平均颗粒尺寸大于 40 nm 时, 由于比表面积迅速减小, 材料的气体灵敏度也迅速下降。其中约 30 nm 乳化硅油乳化法制得的 ZnO 气体灵敏度最高, 可能是由于硅的残留并引起 ZnO 较大的晶格畸变所致。

从表 2 数据还可以看出, 小颗粒 ZnO 在 300℃ 以下即具有较高的气体灵敏度, 而一般文献报道的 ZnO 工作温度为 400~500℃。这是由于 ZnO 颗粒尺寸的下降, 提高了 ZnO 的表面活性, 促使气敏反应可以在更低的温度进行, 从而降低了 ZnO 气敏元件的工作温度。

4 结论

阴离子表面活性剂乳化法及微乳液法制得的 ZnO 经 600℃ 2 h 处理后平均颗粒尺寸只有 19 nm, 在较低温度下具有较高的气体灵敏度, 是一种有应用前景的气敏材料。ZnO 的颗粒尺寸越小, 气体灵敏度越高。晶格畸变增大, 气体灵敏度也有所提高。ZnO 气敏材料的颗粒尺寸可以通过选择不同的表面活性剂及制备方法来进行设计。

参 考 文 献

- [1] Seiyama, T. et al *Anal. Chem.*, 1962, 34, 1502-1503.
[2] 娄向东, 传感器技术, 1991, 1, 1-7.
[3] 徐甲强等, 功能材料, 1993, 24(1), 30-33.
[4] 徐甲强等, 传感器世界, 1997, 3(8), 7-12.
[5] Xu, Jiaqing et al *J. Rare Earth*, 1992, 10(2), 125-129.
[6] 陈宗淇、戴闻光, 胶体化学, 高等教育出版社, 1992.

EMULSION SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE AND GAS SENSING
PROPERTIES OF NANOMETER ZnO CERAMICS

Xu Jiaqiang Pan Qingyi Shun Yuan Li Zhanchai

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of
Light Industry, Zhengzhou 450002)

Nanometer ZnO gas sensing materials with different particle size were made by chemical precipitation, emulsion and microemulsion, respectively. Crystal structure and ceramic microstructure of powder samples were determined by XRD and TEM. The mean grain size and lattice distortion of the materials was calculated with Cauchy-Cauchy method and Debye-Scherrer method. Gas sensitivity for H_2 , SF_6 , C_4H_{10} gasoline, C_2H_5OH of different temperature were measured using distribution in static state. It can be shown from experimental results, ZnO made by microemulsion method and emulsion with anion surfactant has smaller grains size than that made by precipitation or emulsion with cation surfactant, its gas sensitivity is higher, and its working temperature is lower than that of the others.

Keywords: zinc oxide nanometer material emulsion synthesis gas sensor
 grain size