

菜花状纳米氧化锌的溶剂热合成及气敏性能研究

由丽梅 霍丽华* 程晓丽 赵 辉 高 山

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料省教育厅重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 采用溶剂热合成技术制备了菜花状氧化锌纳米粉体, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜和 X-射线光电子能谱仪等对产物的物相、微观形貌和表面元素状态进行了表征, 结果表明产物属于六方晶系的 ZnO , 呈规则的菜花状, 分散性好, 粒径 90~100 nm, 粉体表面存在大量的吸附氧。用该粉体制成厚膜型旁热式气敏元件, 测试结果发现: 在加热电压为 6 V 时气敏元件对甲醇、乙醇、正丙醇、丙酮、苯和甲苯等还原性气体具有较高的灵敏度, 特别是对正丙醇、丙酮有较好的选择性, 可以检测浓度低至 $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇、正丙醇和丙酮。

关键词: 菜花状氧化锌; 溶剂热合成; 气敏性

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1035-05

Solvent-thermal Synthesis and Gas Sensitivity of Cauliflower-like ZnO Nanomaterial

YOU Li-Mei HUO Li-Hua* CHENG Xiao-Li ZHAO Hui GAO Shan

(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Material Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: Solvent-thermal technique was used to synthesize cauliflower-like ZnO nanopowders with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as the raw materials. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the products belonged to hexagonal crystal cell and were uniform with the size of 90~100 nm. There are large quantity adsorbed oxygen on the surface of ZnO. It's thick film-type gas sensor was prepared and the gas sensitivities were evaluated. The sensor based on cauliflower-like ZnO exhibited high responses to methanol, ethanol, 1-propanol, acetone, benzene and toluene at working voltage of 6 V, especially showed a good selectivity and low detection limits to 1-propanol and acetone. It is important to note that the sensor could detect ethanol, 1-propanol and acetone of $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: cauliflower-like ZnO; solvent-thermal synthesize; gas sensitivity

氧化物半导体气体传感器因其结构简单、成本低、制作简便、灵敏度高等特点, 在可燃性气体及有毒气体的检漏报警、环境气体的监测等方面得到了较为广泛的应用。人们已开发了多种气敏材料, 其中 ZnO 是使用最早、应用最广的一类半导体气敏材料^[1], 对 NH_3 、 O_3 、 NO_2 、 CO 、 H_2 和乙醇等气体具有很高的敏感性^[2]。研究发现 ZnO 粒子的形貌和大小是影响材料气敏性能的两个重要因素。有关控制氧化锌的形貌以提高其气敏性的文章已有报道^[2~11], 例如花

状氧化锌气敏元件在工作电压为 5 V 时对 $100 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇的灵敏度为 14.6, 检测极限为 $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7], 在相同的测试条件下, 氧化锌纳米棒微球气敏元件对 $100 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙酮的灵敏度约为 9.8^[3], 而氧化锌纳米棒在工作温度为 450 °C 时对 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇气体的灵敏度可达到 293, 检测极限达到了 $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。本研究采用溶剂热合成方法制备了菜花状氧化锌纳米粉体, 研究了该粉体制成的厚膜型元件对甲醇、乙醇、正丙醇、丙酮、苯和甲苯等气体的气敏性能。

收稿日期: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-05-19。

黑龙江省基金重点项目(No.ZJG0602-02)、黑龙江省人事厅回国人员优秀项目、哈尔滨市科技局(No.2005AFQXJ059)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

第一作者: 由丽梅, 女, 34 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

量取 0.37 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 和 0.1 g NaOH (A.R.), 将二者分别溶于少量去离子水中, 在不断搅拌下将 NaOH 溶液 ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 逐滴滴入硝酸锌 ($0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中形成悬浊液, 然后用无水乙醇稀释并磁力搅拌, 离心分离后得到前驱体, 将其置于 40 mL 不锈钢反应釜中, 加入无水乙醇至釜容积的 80%, 密封后在 190°C 下反应 12 h, 自然冷却到室温。取釜底生成的沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤, 50°C 烘干即可得到产物。

1.2 粉体的表征

采用 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪对粉体进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$), 石墨单色器, 管压和电流分别为 40 kV 和 20 mA, 扫描速度 $10.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围: $20^\circ \sim 70^\circ$, 闪烁计数器记录衍射强度。样品的微观形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Sirion 200) 观察。样品表面元素的价态分析采用 ESCALABMK II 型 X-射线光电子能谱仪, 射线源为 Al $\text{K}\alpha$ 射线 (1486.6 eV)。粉体的比表面积在 ST-2000 比表面孔径测定仪上完成, N_2 为吸附气, H_2 为载气。

1.3 元件气敏性能的测定

将氧化锌粉体与适量的黏合剂混合均匀, 涂敷到两端预先印有金电极和铂引线的 Al_2O_3 陶瓷管表面 (管长 4 mm, 内径 0.8 mm, 外径 1.2 mm), 在 50°C 干燥 1 h, 随后在 250°C 热处理 3 h, 制备成厚膜型旁热式气敏元件 (膜厚约 0.1 mm), 在 200°C 老化 7 d。元件的气敏性能测试在 RQ-2 型气敏元件特性测试系统上完成, 通过调节加热电压来控制气敏元件的工作温度, 加热电压与工作温度的对应关系如表 1 所示。采用静态配气法配气, 元件的灵敏度定义

表 1 加热电压与工作温度的对应关系

Table 1 Correlation between heating voltage and working temperature

Heating voltage / V	Working temperature / $^\circ\text{C}$
3.0	133
3.5	170
4.0	217
4.5	252
5.0	290
5.5	354
6.0	395
6.5	420

为 $S=R_a/R_g$, 其中, R_a 为元件在空气中的电阻值, R_g 为元件在被测试气氛中的电阻值。响应时间 T_{res} 为气敏元件接触到被测气体后其阻值由 R_a 变化到 $R_a-90\%(R_a-R_g)$ 所需时间; 恢复时间 T_{rec} 为元件脱离被测气体后其阻值由 R_g 变化到 $R_a-10\%(R_a-R_g)$ 所需时间。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

图 1 是溶剂热法制得产物的 XRD 图, 经与标准图谱卡片 (PDF 卡号: 36-1415) 对照可知: 各衍射峰的位置可以较好地与标准图谱相吻合, 且无杂质峰存在, 表明产物为纤锌矿结构的六方相 ZnO。溶剂热合成的菜花状氧化锌纳米粉体的 SEM 图像如图 2 所示, 从图可见, 产物粒度较为均匀, 粒径约 90~100 nm, 呈规则的菜花状。这种结构可使产物具有较大的比表面积 ($13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 比自制的球形氧化锌的比表面积 ($3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 大, 因而利于被测试气体在样品表面的快速吸附。

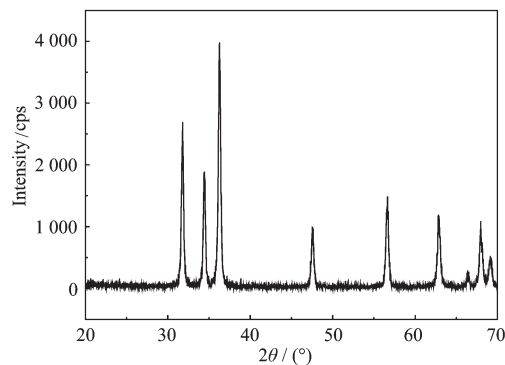


图 1 氧化锌粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of as-obtained ZnO powder

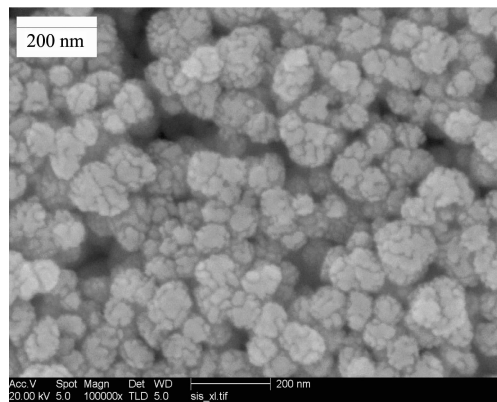


图 2 氧化锌粉体的 SEM 图像

Fig.2 SEM image of ZnO powder

2.2 粉体的 X-射线光电子能谱分析

图 3 为菜花状纳米氧化锌粉体 (图 3a、b) 和球形

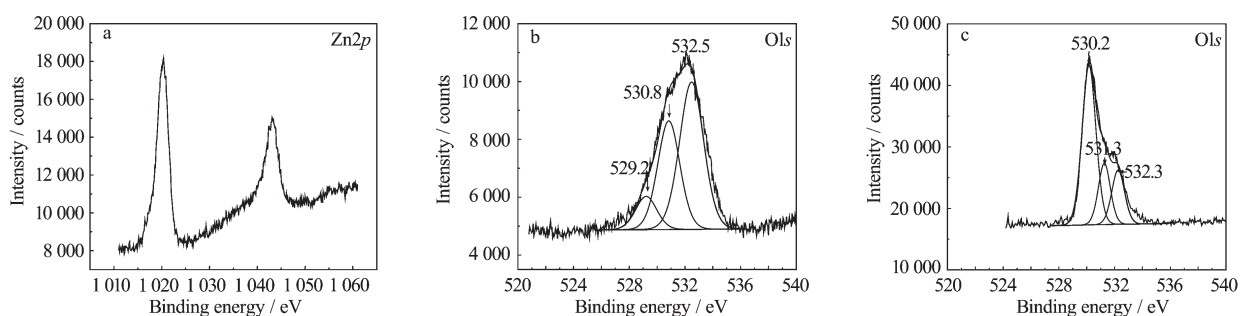


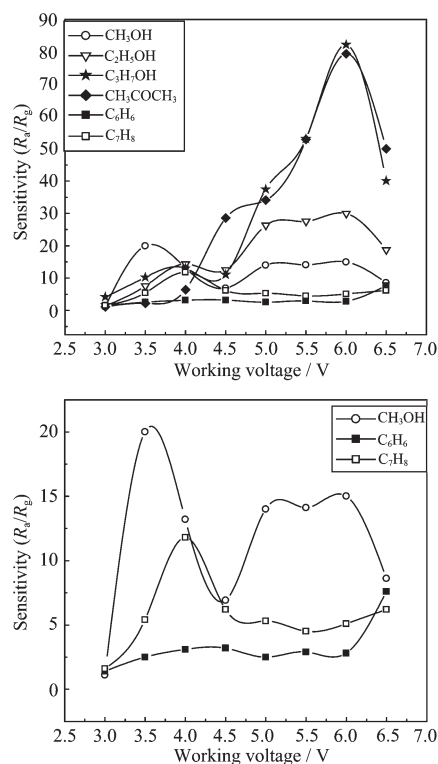
图 3 菜花状(a, b)和球形(c)氧化锌的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of cauliflower-like(a, b) and spherical (c) ZnO powders

ZnO(图 3c)的 XPS 谱图,其中图 3a 为菜花状纳米氧化锌的 $\text{Zn}2p$ 谱图,由于自旋轨道的相互作用, $\text{Zn}2p$ 分裂为 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$, 峰位分别出现在 1020.7 和 1043.2 eV, 并且峰形较尖锐且对称,可确定 Zn 元素在材料表面主要以 Zn^{2+} 形式存在^[15]。图 3b 为菜花状纳米 ZnO 的 $\text{O}1s$ 峰,其峰较宽且不对称,用仪器软件分析系统进行分峰,可分成 3 个峰,峰位分别出现在 529.2、530.8 和 532.5 eV 附近,分别对应 ZnO 中晶格氧、表面化学吸附氧和表面化学吸附水 O-H 中 $\text{O}1s$ 的结合能^[16],其峰面积的百分比分别占 10.64%、36.17% 和 53.19%。与球形 ZnO 的 $\text{O}1s$ 峰(图 3c)比较可见,球形 ZnO 的 $\text{O}1s$ 的 3 个峰峰位分别出现在 530.2、531.3 和 532.3 eV 附近,各峰的峰面积分别占 60.24%、20.48% 和 19.28%。说明菜花状纳米 ZnO 表面存在大量的吸附氧,这是由于材料的特殊结构和较大的比表面积造成的。因此,这种菜花状 ZnO 可能是一种比较理想的气敏材料。

2.3 元件的气敏性能

在不同工作电压下测试了元件对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇、乙醇、正丙醇、丙酮、苯和甲苯的气敏性。图 4 为菜花状纳米氧化锌对几种气体的工作电压与灵敏度关系曲线。在实验工作电压范围内,气敏元件对醇类和丙酮气体表现出很好的敏感性,而对单环芳烃类气体苯和甲苯的灵敏度相对较低;随着电压的升高,元件对甲醇、乙醇、正丙醇和丙酮的气敏性有相似的变化趋势,即存在 2~3 个较佳的工作电压,而对甲苯却只存在一个较佳工作电压,其中对乙醇、正丙醇和丙酮的最佳工作电压为 6 V,元件对 3 种气体的灵敏度分别为 30.0、82.1 和 79.4,高于文献^[9]报道的氧化锌单晶片对乙醇的灵敏度(7.8),对于甲醇和甲苯气体,其最佳工作电压分别为 3.5 V 和 4.0 V,其灵敏度分别达到了 20.0 和 11.8,其中对甲

图 4 ZnO 厚膜对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同气体的工作电压与灵敏度的关系图(B 为 A 的局部放大图)Fig.4 Sensitivity versus working voltage of thick film based on ZnO for different vapors at $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ (B is the partial enlarged drawing of A)

醇的灵敏度与文献^[4]报道的相当,而对甲苯的灵敏度高于文献^[14]报道的四足状氧化锌在 320 °C 时对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲苯的灵敏度。而气敏元件在低于 6 V 的条件下对苯的灵敏度变化不大,但在 6~6.5 V 的测试电压范围内随温度升高灵敏度有增大的趋势。此外,在工作电压为 6 V 时,气敏元件对正丙醇和丙酮气体的敏感性远远高于对甲醇、苯和甲苯的灵敏性,表现出一定的选择性,对于相同浓度的甲醇、苯

和甲苯,元件对乙醇也有较好的选择性。

从图 4 中还可以看出,在工作电压为 4 V 时,元件对甲醇、乙醇、正丙醇、丙酮、苯和甲苯的灵敏度已达到 13.2、14.4、13.0、6.4、3.1 和 11.8,可见在此温度时就可以用来监测以上几种气体,这比零维氧化锌的工作温度(400~500 °C)^[13]大大降低,可以有效地降低能耗。

在工作电压为 6 V 时,气敏元件的灵敏度随测试气体浓度的变化如图 5 所示,随着浓度的增大,气敏元件对测试气体的灵敏度逐渐升高,特别是在较低浓度时对正丙醇和丙酮的敏感性迅速增大,而对苯和甲苯的灵敏度随测试气体的浓度增加变化不大,说明该元件适合于对正丙醇和丙酮这 2 种气体的低浓度检测。值得注意的是,气敏元件对几种气体具有很低的检测极限,对 $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇、正丙醇和丙酮的灵敏度分别为 3.8、5.1 和 4.8,因此可用来检测低浓度的以上 3 种气体,而对甲醇的检测极限为 $3 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,此时灵敏度达到了 2.0,对苯和甲苯的检测极限为 $10 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

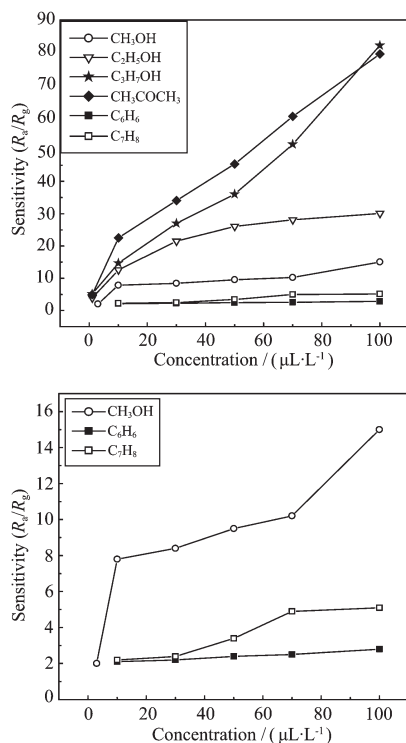


图 5 氧化锌厚膜在 6 V 下对不同浓度气体的浓度-灵敏度曲线

Fig.5 Response of ZnO thick film vs. concentration of different gases at 6 V

对于气体传感器而言,响应-恢复时间是很重要的参数。图 6 为 ZnO 厚膜在 6 V 时对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙

醇、正丙醇和丙酮的响应-恢复曲线图,当工作电压为 6 V 时材料对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇、正丙醇和丙酮气体的响应时间分别为 6、5 和 3 s,比文献^[23]快得多,但是恢复时间相对较长,分别为 60、80 和 100 s。此外,气敏元件的重复性和稳定性也很好,在空气中放置 8 个月后反复测试,仍能得到相同的结果。

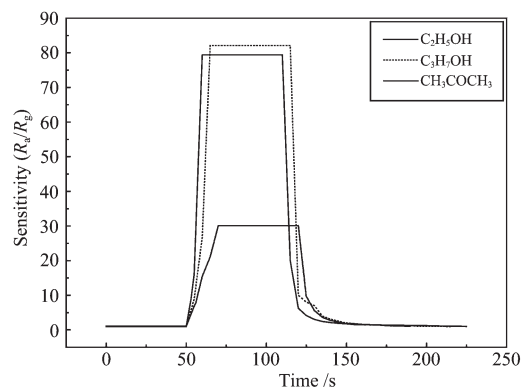


图 6 氧化锌厚膜在 6 V 时对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇、正丙醇和丙酮的响应-恢复曲线

Fig.6 Typical response-recovery curves of ZnO thick film to ethanol, 1-propanol and acetone($100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) at 6 V

在工作电压为 5 V 时,菜花状氧化锌气敏元件对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 测试气体的灵敏度结果见表 2,文献报道的相关结果列于表 3,对比发现,对于 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇气体,气敏元件的灵敏度达到了 26.4,高于文献报道的零维^[12]、一维^[6,11]和花状氧化锌^[7]及氧化锌纳米棒微球^[3]的灵敏度;而在相同条件下元件对丙酮气体的灵敏度为 34.1,高于文献^[3]报道的氧化锌纳米棒微球的灵敏度;另外,此气敏元件对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯的灵敏度为 2.5,与文献^[3]报道的氧化锌纳米棒微球的灵敏度相当。此外,菜花状氧化锌气敏元件对甲醇、正丙醇和甲苯的灵敏度分别达到了 14.0、37.4 和 5.3。

氧化锌是表面电阻控制型的 n 型半导体气敏材料,即利用表面电阻的变化来检测各种气体。当 ZnO 暴露于空气中时会吸附空气中的 O_2 ,在一定的温度下, O_2 发生化学吸附从 ZnO 中夺取电子形成吸附态的 O_2^{2-} 、 O^{2-} 、 O^- 等,从而使 n 型半导体电阻上升,当还原性气体作为被检测气体与气敏元件表面接触时,这些气体与材料表面的吸附氧进行反应,因此,氧原

表 2 氧化锌厚膜在 5 V 时对 $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同气体的灵敏度
Table 2 Sensitivity of thick film based on ZnO for different vapors($100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) at working voltage of 5 V

	Methanol	Ethanol	1-propanol	Acetone	Benzene	Toluene
Sensitivity	14	26.4	37.4	34.1	2.5	5.3

表 3 文献报道的氧化锌对不同气体的灵敏度

Table 3 Sensitivity of ZnO for different vapors from references

	Ethanol					Acetone	Benzene
References	[3]	[6]	[7]	[11]	[12]	[3]	[3]
Voltage or temperature	5 V	5 V	5 V	5 V	175 °C	5 V	5 V
Concentration / ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)	100	100	100	250	1 000	100	100
Sensitivity	25.2	13.0	14.6	~20	6.7	9.8	~2.0

子捕获的电子重新回到半导体中去,结果使半导体中的电子浓度增加,表面电阻下降。本文中制得的菜花状氧化锌纳米粉体不仅具有很大的比表面积,而且由于其本身特殊的结构,使其表面疏松,不易团聚,菜花体内部也保持了大量的气体通道,提高了比表面积,致使其表面存在大量的吸附氧,这与 XPS 测试结果是一致的,表明氧化锌材料的气敏性与其表面吸附氧的数量有一定的对应关系。

3 结 论

采用溶剂热法合成了粒径 90~100 nm 的菜花状氧化锌纳米粉体,通过对不同气体的气敏性检测,发现加热电压为 6 V 时,此种形貌纳米氧化锌对乙醇、正丙醇和丙酮等气体具有较高的灵敏度、极佳的响应能力和很低的检测极限,对 $1\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇、正丙醇和丙酮的灵敏度分别为 3.8、5.1 和 4.8,但是材料对测试气体的恢复时间相对较长,拟通过适当的元素掺杂来改善,这也是以后本研究工作的重点。

参考文献:

- [1] Seiyama T, Kato A. *Anal. Chem.*, **1962**,**34**(11):1502~1503
- [2] Gao T, Wang T H. *Appl. Phys. A*, **2005**,**80**:1451~1454
- [3] YANG Hong-Wei(杨洪伟), WANG Ying-Chun(王迎春),

- CAO Chuan-Bao(曹传宝), et al. *J. Mater. Eng. (Cailiao GongCheng)*, **2007**,**2**:3~6
- [4] LIU Rong-Li(刘荣利), XIANG Qun(向群), PAN Qing-Yi(潘庆谊), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(4):793~796
- [5] Lü Y Z, Guo L, Xu H B, et al. *Physica E*, **2007**,**36**:102~105
- [6] Xu J Q, Chen Y P, Li Y D, et al. *J. Mater. Sci.*, **2005**,**40**:2919~2921
- [7] Feng P, Wan Q, Wang T H. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**:213111
- [8] Baratto C, Sberveglieri G, Onischuk A, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**,**100**:261~265
- [9] Liu Y, Dong J, Hesketh P J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:2316~2320
- [10] Wen X G, Fang Y P, Pang Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:15303~15308
- [11] Xu J Q, Chen Y P, Chen D Y, et al. *Sens. Actuators B*, **2006**, **113**:526~531
- [12] Rao B B. *Mater. Chem Phys.*, **2000**,**64**(1):62~65
- [13] ZHU Bai-Lin(祝柏林), XIE Chang-Sheng(谢长生). *Chinese J. Sensors & Actuators (Chuanggan Jishu Xuebao)*, **2002**,**12** (4):353~359
- [14] Zhu B L, Xie C S, Wang A H, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**: 1004~1007
- [15] Jing L Q, Wang D J, Wang B Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**244**:193~200
- [16] Chen M, Wang X, Yu Y H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **158**:134~140