

金修饰 ZnO 纳米棒阵列制备及对甲醛气敏性能

陈伟良¹ 尹 静² 黄春舒¹ 王学伟¹ 袁志好^{1,3} 别利剑^{*,1,3}

(¹ 天津理工大学材料科学与工程学院纳米材料与技术研究中心, 天津 300384)

(² 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

(³ 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室, 天津 300384)

摘要: 通过两步溶液法在氧化铝陶瓷管上先制备出 ZnO 纳米棒阵列, 再用真空蒸镀法在 ZnO 纳米棒表面形成一层均匀 Au 膜, 于 500 °C 下热处理得到 Au 纳米颗粒修饰的 ZnO(Au-ZnO) 纳米棒阵列体系。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对 ZnO 纳米棒阵列和 Au-ZnO 纳米复合体系进行表面形貌表征和结构分析。气敏性能测试结果表明, Au-ZnO 纳米复合体系在 300 °C 下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醛的灵敏度为 41.5, 而在 200 °C 下灵敏度仍能达到 10.3, 表明可以制备低工作温度下气敏性能良好的甲醛气敏传感器。

关键词: ZnO; 纳米棒; 甲醛; 气敏性能

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0586-05

Preparation and Formaldehyde Gas Sensing Properties of Gold Nanoparticle Modified ZnO Nanorods Array

CHEN Wei-Liang¹ YIN Jing² HUANG Chun-Shu¹ WANG Xue-Wei¹ YUAN Zhi-Hao^{1,3} BIE Li-Jian^{*,1,3}

(¹Nanomaterials & Nanotechnology Research Center, School of Materials Science and Engineering,

Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

(²School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

(³Key Laboratory of Display Materials & Photoelectric Devices(Tianjin University of Technology) authorized by Ministry of Education, Tianjin 300384)

Abstract: zinc oxide nanorods array were synthesized directly via a two-step solution approach, and Au film was then formed on ZnO surface by vacuum evaporation, after annealing at 500 °C for 1h, Au nanoparticle modified ZnO (Au-ZnO) nanorods array was obtained. The morphology and structure of Au-ZnO nanorods array were characterized by field emission scanning electron microscope(FESEM) and X-ray diffraction(XRD). The sensitivity of Au-ZnO nanorods array to 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ formaldehyde is 41.5 at 300 °C and 11 at 200 °C respectively, revealing the potential to fabricate low temperature high response formaldehyde gas sensor.

Key words: ZnO; nanorod; formaldehyde; gas sensing property

0 引 言

氧化锌(ZnO)是一种重要半导体材料,因其易于

制备,成本低廉,具有气敏、压敏和光电等多种性能,一直受到人们的关注与重视^[1-5]。ZnO 属于表面电导控制型 n 型半导体气敏材料,是最早使用气敏材料

收稿日期:2009-11-25。收修改稿日期:2010-01-06。

天津市自然科学基金项目(No.08JCZDJC18700)、天津市高等学校科技发展基金项目(No.2006ZY11)和天津市“材料物理与化学”重点学科资助。

*通讯联系人。E-mail: ljbie@tjut.edu.cn; ljbie@pku.org.cn; Tel: 022-60216168

第一作者:陈伟良,男,26岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料可控生长及其气敏性能。

之一,目前研究较广的 ZnO 气敏材料大多为烧结型薄膜或厚膜结构^[6-8],但由于比表面积小而限制了其气敏性能提高。ZnO 纳米棒(线)等一维纳米材料比薄膜具有更高的比表面积,更强的表面效应,有利于吸附更多的气体,有望提高气敏材料的气敏性能,因此受到广泛关注^[9-13]。

为了进一步提高 ZnO 气敏材料的气敏性能,一些研究组^[14-21]对 ZnO 气敏材料进行了改性研究,发现通过掺杂及贵金属敏化等方法,可以有效提高元件的气敏性能。例如,Sahay 等^[14]报道了 Al/Zn 原子百分比为 0.5% 的 ZnO 薄膜对 300 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醇的响应为 44%;沈茹娟等^[15]通过固相反应合成纳米 ZnO,并通过固相及液相反应对 ZnO 气敏材料进行掺杂改性,发现通过固相反应掺杂 La_2O_3 、 Nd_2O_3 对元件的气敏性能有很好的改善;Lokhande 等^[16]采用高温分解的方法制备了须状纳米 ZnO,并通过 Pd 的敏化,在 548 K 下对 0.2 vol% LPG(液化石油气)的响应达到了 63%,提高了对 LPG 的气敏性能。

ZnO 一维纳米结构可通过多种方法制备,如水热法^[22-23]、两步溶液法^[1,24]、溅射法^[25]、模板法^[26]和化学气相沉积法^[27-28]等。其中两步溶液法具有成本低廉,工艺简单的优点,所以本文通过两步溶液法在氧化铝陶瓷管上原位生长出 ZnO 纳米棒阵列,然后用真空蒸镀方法制备 Au 纳米颗粒修饰的 ZnO 纳米棒阵列,并以其为气敏单元测试对甲醛的气敏性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锌(A.R.,天津大学科威公司),硝酸锌(A.R.,天津大学科威公司),六次甲基四胺(A.R.,天津大学科威公司),氢氧化锂(A.R.,天津百世化工化学试剂厂),甲醛(A.R.,天津市光复科技发展有限公司),无水乙醇(A.R.,天津市光复科技发展有限公司),场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-6300F, Japan),气敏性能测试仪(HW-30A,河南汉威电子有限公司),X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2500PC, Japan),真空蒸镀仪(JEOL JFC-1600, Japan)。

1.2 Au 修饰 ZnO 纳米棒阵列的制备

采用两步溶液法在氧化铝陶瓷管上原位生长 ZnO 纳米棒阵列。第一步:制备 ZnO 纳米晶种,根据 Sakohara 等^[29]给出的溶胶-凝胶法先制备出 ZnO 溶胶。首先称取 5.40 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 250 mL 乙醇中,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴回流加热 1 h,使乙酸

锌在乙醇中预水解生成 $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{Ac})_{12}$;然后将其冷却至室温后加入 1.47 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 超声振荡 1 h,进一步水解形成 ZnO 溶胶;把陶瓷管置于 ZnO 溶胶中,采用拉膜方法在陶瓷管上形成一层均匀 ZnO 纳米颗粒膜,然后在 340 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 10 min,得到 ZnO 纳米种子膜。第二步:将 ZnO 种子膜浸入 0.025 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸锌和六次甲基四胺的混合溶液中,恒温水浴生长 3 h,使 ZnO 种子膜自催化外延生长 ZnO 纳米棒阵列。

以高纯金片(99.99% Au)为原料,通过真空蒸镀在已制备的 ZnO 纳米棒阵列表面蒸镀一层均匀金膜,蒸镀时间 100 s,电流稳定在 10 mA。最后将样品放入马弗炉中于 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h,得到 Au 纳米颗粒与 ZnO 纳米棒(Au-ZnO)复合体系。

1.3 气敏元件制备及气敏性能测试

将陶瓷管用高电导率银浆焊接到测试单元上,在 HW-30A 气敏元件测试系统上进行气敏性能测试,其工作原理如图 1 所示,其中 R_1 为负载电阻; V_h 为加热电压; V_{in} 为负载电压; V_e 为回路电压。系统实际测试物理量是与气敏元件串联的负载电阻上的电压,由此可计算出气敏元件电阻值,该气敏元件电阻值的变化即可表征气敏元件对甲醛的气敏特性。

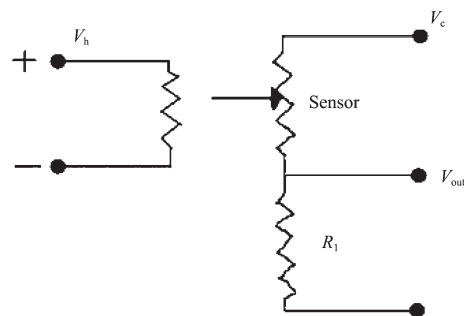


图1 气敏元件的测试原理示意图

Fig.1 Schematic of the gas sensor measuring circuit

气敏元件对气体的灵敏度(S)定义为元件在空气中电阻值与被测气体和空气混合气氛中电阻值之比,即

$$S = R_a/R_g$$

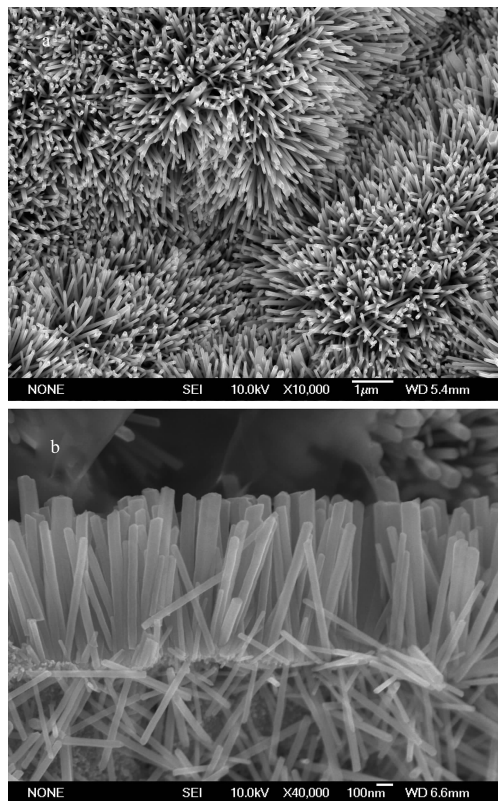
其中 R_a 、 R_g 分别对应元件在空气和被测气氛中的电阻值。

为保证气敏元件性能稳定性和重复性,气敏元件一般在 5 V 加热电压下于空气中老化 48 h 后,再把一定体积甲醛注入测试箱中加热片上,使其蒸发并与空气混合均匀,测试其气敏性能。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米阵列形貌表征

图 2 为所制备的 ZnO 纳米棒 FE-SEM 图,可以看出陶瓷管表面外延生长出的 ZnO 纳米棒均匀,长度约 1.1 μm ,直径为 70~90 nm。



(a) top-view; (b) side-view

图 2 ZnO 纳米棒形貌图

Fig.2 FE-SEM images of the as-prepared ZnO nanorods

Au-ZnO 纳米棒的形貌如图 3 所示,ZnO 纳米棒表面形成了一些均匀分布的 Au 纳米颗粒。Au 纳米

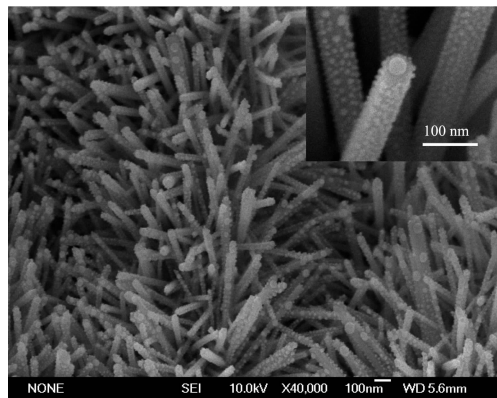


图 3 Au-ZnO 纳米棒 SEM 图

Fig.3 SEM image of the Au-ZnO nanorods

颗粒的形成是由于 ZnO 纳米棒表面的 Au 膜在热处理温度下处于不稳定态,为了降低其表面自由能而自发收缩所致。从插入图可以看出,ZnO 纳米棒表面形成的 Au 颗粒平均粒径约为 11 nm。

2.2 ZnO 纳米阵列结构表征

图 4 为 ZnO 和 Au-ZnO 纳米阵列样品 X 射线衍射图,可以看出,纯 ZnO 纳米棒衍射图中出现三个强的 ZnO 特征衍射峰(100)、(002)和(101),分别对应于 $2\theta=31.83^\circ$ 、 34.52° 和 36.42° ,说明样品具有六角纤锌矿型结构,其晶格常数 $a=b=0.3249\text{ nm}$, $c=0.5205\text{ nm}$ 。衍射峰比较尖锐,且样品在(002)方向的衍射强度很大,说明样品为 c 轴取向生长。在 Au-ZnO 复合体系样品的衍射图中,除观察到 ZnO 衍射峰外,还出现了 Au(111)、(200)和(220)晶面衍射峰,分别位于 $2\theta=38.184^\circ$ 、 44.392° 和 64.55° ,说明 ZnO 纳米棒表面的 Au 纳米颗粒为晶态。

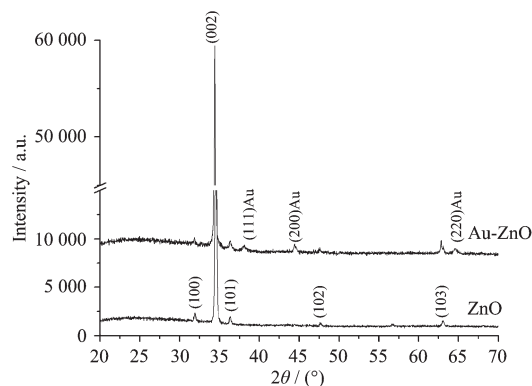


图 4 ZnO 和 Au-ZnO 纳米阵列 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the ZnO nanorods with and without Au modification

2.3 ZnO 和 Au-ZnO 纳米阵列对甲醛的气敏性能

图 5 是测试温度在 150~400 $^\circ\text{C}$ 、甲醛浓度为 100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时气敏元件的气敏性能测试结果。可以看出,在测试温度范围内,与 ZnO 纳米阵列气敏元件相比,Au-ZnO 纳米阵列的灵敏度随工作温度改变而变化更大,且对甲醛的灵敏度远高于纯 ZnO 纳米阵列,说明 Au 纳米颗粒能有效提高气敏元件灵敏度。元件灵敏度在 300 $^\circ\text{C}$ 左右达到最高值,在 300 $^\circ\text{C}$ 以后稍有下降,这与 Zeng 等^[30]用密度泛函理论给出的解释一致。因为在 300 $^\circ\text{C}$ 以前,温度升高会使得 ZnO 纳米棒表面存在化学吸附氧,且使化学吸附氧与待测气体间的反应加快,加之 Au 纳米颗粒的高催化活性,元件的灵敏度提高较大;而工作温度超过 300 $^\circ\text{C}$ 以后,ZnO 表面化学吸附氧将会获得足够能

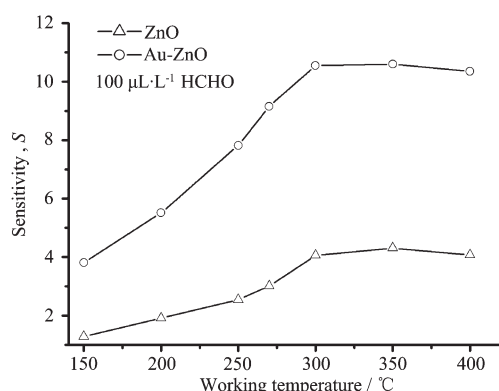


图5 ZnO 和 Au-ZnO 纳米阵列在不同工作温度下对甲醛的灵敏度

Fig.5 Sensitivity of ZnO nanorods with and without Au to formaldehyde at various working temperatures

量从 ZnO 表面解吸附,因而 ZnO 表面吸附的氧随着温度的升高而出现饱和并开始减少,ZnO 表面氧与待测气体的有效反应受到限制,灵敏度又有所下降。

从图 6 给出的 300 °C 下 ZnO 和 Au-ZnO 纳米棒阵列气敏元件对不同浓度甲醛的灵敏度曲线可以看出,ZnO 和 Au-ZnO 气敏元件灵敏度均随着气体浓度增大而升高,但纯 ZnO 气敏元件在 300 °C 下对 1000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醛的灵敏度仅为 12,而 Au-ZnO 气敏元件的灵敏度则达到了 41.5,甚至当浓度低至 100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Au-ZnO 气敏元件的灵敏度仍达 10.7,可见 Au-ZnO 纳米棒阵列气敏元件对环境气体浓度的变化更敏感。图 7 给出了 Au-ZnO 气敏元件在 200 °C 工作温度下灵敏度曲线,该元件对 1000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醛灵敏度达到 10.3,说明其在低工作温度下仍有较好的气敏性能。

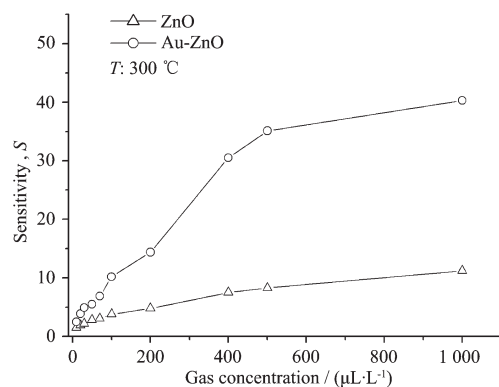


图6 300 °C 下 ZnO 和 Au-ZnO 纳米棒对甲醛的灵敏度

Fig.6 Sensitivity of ZnO nanorods with and without Au for formaldehyde at the working temperature of 300 °C

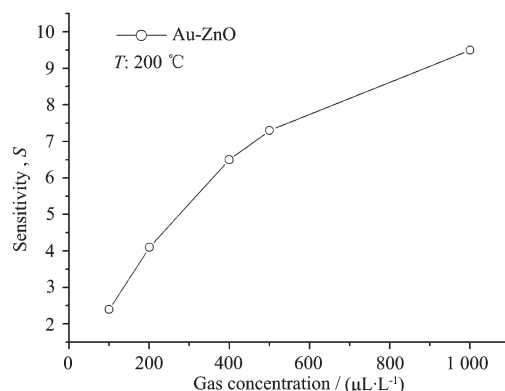


图7 200 °C 下 Au-ZnO 纳米棒对甲醛的灵敏度

Fig.7 Sensitivity of Au-ZnO nanorods to formaldehyde at the working temperature of 200 °C

响应时间和恢复时间分别对应于气敏传感器与被探测气体接触后阻值达到该浓度下稳态阻值的 90%和被探测气体排走后电阻值恢复到洁净空气中阻值的 90%时所需要的时间。从图 8 给出的 ZnO 和 Au-ZnO 气敏元件对甲醛的响应和恢复曲线可以看出,元件在 300 °C 时对甲醛的响应具有较好的重复性,Au-ZnO 气敏元件的响应时间为 40 s,这主要是由于甲醛溶液蒸发需要一定的时间,恢复时间不受溶液蒸发影响,因而恢复时间小于 10 s;而纯 ZnO 纳米阵列响应时间稍长,约为 80 s,但恢复时间约为 15 s。

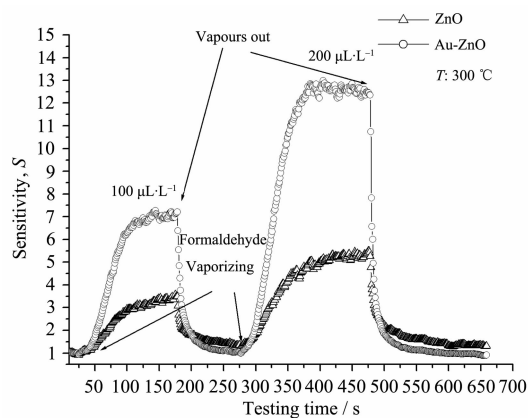


图8 300 °C 下 ZnO 和 Au-ZnO 纳米棒阵列对甲醛的响应和恢复时间

Fig.8 Response and recovery time of ZnO nanorods with and without Au to formaldehyde at the working temperature of 300 °C

3 结 论

通过两步溶液法在氧化铝陶瓷管上原位生长了均匀的 ZnO 纳米棒阵列,纳米棒直径约为 70~

90 nm, 长度 1.1 μm 。然后采用真空蒸镀膜法, 在 ZnO 纳米阵列表面覆盖一层 Au 膜, 再将样品放入马弗炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h, 可得到 Au 纳米颗粒修饰的 ZnO 纳米棒阵列。以 ZnO 和 Au-ZnO 纳米阵列为气敏材料对甲醛气敏性能测试结果表明, Au-ZnO 纳米棒阵列气敏元件在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醛的灵敏度为 41.5, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下灵敏度仍能达到 10.3, 气敏性能优于纯 ZnO 纳米棒阵列气敏元件, 且能在较低温度下具有足够灵敏度、较快的响应时间和稳定的重复性, 表明可以制备低温下气敏性能良好的甲醛气敏传感器。

参考文献:

- [1] Bie L J, Yan X N, Yuan Z H, et al. *Sens. Actuators, B*, **2007**, **126**:604-608
- [2] Jing Z H, Zhan J H. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:1-5
- [3] LIU Zhi-Feng(刘志锋), YA Jing(雅菁), E Lei(鄂磊). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(6): 995-999
- [4] Zhang Z X, Sun L F, Zhao Y C, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(2): 652-655
- [5] Jung S H, Park W J, Lee K H, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2008**, **8**(1):265-269
- [6] Chu X F, Jiang D L, Yu H L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**:426-429
- [7] Zhu B L, Xie C S, Zhao X Z, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 1004-1007
- [8] CHENG Xiao-Li(程晓丽), XU Ying-Ming(徐英明), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):157-160
- [9] Heo Y W, Norton D P, Tien L C, et al. *Mater. Sci. Eng. R.*, **2004**, **47**:1-47
- [10] Cao Y L, Hu P F, Pan W Y, et al. *Sens. Actuators, B*, **2008**, **134**:462-466
- [11] ZHENG Kai-Bo(郑凯波), LI Jing-Lei(李静雷), CHEN Guo-Rong(陈国荣), et al. *Acta. Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):1080-1084
- [12] Carotta M C, Cervia A, Zanotti L, et al. *Sens. Actuators, B*, **2009**, **137**:164-169
- [13] YOU Li-Mei(由丽梅), CHENG Xiao-Li(程晓丽), GAO Shan(高山), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(7):1035-1039
- [14] Sahay P P, Nath R K. *Sens. Actuators, B*, **2008**, **134**:654-659
- [15] SHEN Ru-Juan(沈茹娟), JIA Dian-Zheng(贾殿赠), WANG Jiang-Ying(王疆瑛), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001**, **16**(4):625-629
- [16] Shinde V R, Gujar T P, Lokhande C D. *Sens. Actuators, B*, **2007**, **123**:701-706
- [17] LOU Xiang-Dong(娄向东), SHEN He-Sheng(沈荷生), SHEN Yu-Sheng(沈瑜生). *Chinese J. Sensors & Actuators.(Chuanggan Jishu Xuebao)*, 1995, **2**:20-23
- [18] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**, **88**:45-48
- [19] Huang F C, Chen Y Y, Wu T T. *Nanotechnology*, **2009**, **20**: 065501
- [20] Hsueh T J, Chang S J. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**:053111
- [21] SONG Xu-Chung(宋旭春), XU Tao-De(徐铸德), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(2):186-190
- [22] Ma T, Guo M, Wang X D, et al. *Nanotechnology*, **2007**, **18**: 035605
- [23] Xu S, Ding Y, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:6670-6671
- [24] GUAN Jie(管杰), WANG Xiang-Yan(王湘艳), YU Tao(于涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):2036-2039
- [25] Zayer N K, Greer R, Rogers K, et al. *Thin Solid Films*, **1999**, **352**:179-184
- [26] Cheng C L, Lin J S, Chen Y F. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **476**: 903-907
- [27] Wang Z L. *Mater. Sci. Eng. R.*, **2009**, **64**:33-71
- [28] Comini E, Baratto C, Sberveglieri G, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, **54**:1-67
- [29] Sakohara S, Tikanen L D, Anderson M A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:11086-11091
- [30] An W, Wu X J, Zeng X C. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, **112**: 5747-5755