

杨桃状 ZnO 纳米片微球的制备及气敏性能的研究

李 博¹ 刘顺强² 刘 磊¹ 崔玉明¹ 郭学锋² 周幸福^{*,1}

(¹ 南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

(² 南京大学化学化工学院, 南京 210003)

摘要: 以六水合硝酸锌和尿素为原料, 水为反应介质, 油酸作为表面活性剂, 经水热过程合成了由纳米片组装的碱式碳酸锌微球前驱体, 经煅烧后得到形貌一致的氧化锌(ZnO)纳米片组装的杨桃状微球。采用 X 射线衍射仪(XRD)和环境扫描电镜(SEM)对样品进行表征, 结果表明产物为六方纤维矿结构的 ZnO, 微球尺寸比较均一, 直径约为 20 μm , 组装单元扇形 ZnO 纳米片均匀排列, 单元之间存在均匀空隙, BET 测试显示纳米片呈现多级介孔结构, 比表面积为 18.9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 室温下的光致发光性能表明其结构表面存在大量氧空位, 对产物 ZnO 气敏元件进行了乙醇和丙酮气体敏感性测试。

关键词: 水热合成; ZnO; 杨桃状; 油酸; 气敏; 氧空位

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0591-05

Fabrication of ZnO Nanosheets Based Carambola-Like Microspheres and Gas Sensor Properties

LI Bo¹ LIU Shun-Qiang² LIU Lei¹ CUI Yu-Ming¹ GUO Xue-Feng² ZHOU Xing-Fu^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

(²School of Chemical and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ were prepared via the hydrothermal process by using zinc nitrate hexahydrate and urea as the raw materials, oleic acid as the template agent. The corresponding ZnO nanosheets-based carambola-like microspheres was obtained after calcinations of precursors. The samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Work shows the product was the hexagonal wurtzite structure of ZnO, and has a homogeneous size distribution of 20 μm . Room-temperature photoluminescence (PL) spectra appear there are large numbers of oxygen vacancies on the ZnO surface. The gas sensing has been tested. Result indicates that of ZnO nanostructure has high sensitivity and short response time to ethanol and acetone gases.

Key words: hydrothermal synthesis; zinc oxide; carambola-like; oleic acid; gas-sensing; oxygen vacancy

ZnO 是一种重要的 II-VI 族宽禁带($E_g=3.37\text{ eV}$)半导体金属氧化物材料, 室温下激子束缚能高达 60 meV, 并具有优良的光学和电学性能^[1-5]。由氧化锌一维、二维结构单元自组装可形成结构化、功能化的有序而复杂的二维和三维纳米结构, 可用来制造传感器、发光器件、压电材料、磁性材料、紫外线屏蔽材

料、图像记录材料、燃料敏化太阳能电池等^[6-14], 所以对其低维自组装的研究具有非常重要的意义, 目前报道中的实现纳米构筑单元(Nano Building Blocks)自组装的方法主要有: 金属气相沉积, 水热合成法, 溶胶凝胶法, 电化学沉积法, 低温氧化法, 模板法, 热蒸发法等^[15-26], 而其中水热合成法制备条件温和, 工

收稿日期: 2009-11-03。收修改稿日期: 2009-12-30。

国家自然科学基金重点项目(No.20636020), 江苏省科技支撑计划(No.BE2009679), 江苏省高校自然科学基金计划(No.08KJB150009)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhouxf@njut.edu.cn

第一作者: 李 博, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 一维纳米材料自组装

艺简单,操作方便,受到众多研究者的青睐,ZnO 纳米构筑单元自组装一直是研究热点,通过在反应体系中加入合适的模板剂可以使晶体在模板的限制和导向作用下生长,最终形成所需要的自组装分级结构^[27-30]。本工作通过在前驱体制备的水热体系中加入油酸作为表面活性剂,实现晶体的定向生长,并抑制了晶粒的增大,经热处理后得到纳米片组装的杨桃状 ZnO 微球。通过气体敏感性测试说明产物对微量乙醇和丙酮能够做出迅速反应,在实际应用方面具有发展潜力。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯 广东汕头市西陇化工厂), 尿素(分析纯 广东汕头市西陇化工厂)为原料, 油酸(分析纯 上海凌峰化学试剂有限公司)作为表面活性剂, 水热反应在容积为 80 mL 的聚四氟乙烯内衬高压釜中进行。

粉体物相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD), 以 Ni 过滤的 Cu 靶 $K\alpha$ 射线进行辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描步长为 0.05° , 扫描速率为 $0.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 粉体的形貌采用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电镜(SEM)进行表征, 加速电压为 20 kV, 灯丝电流为 2.33 A, 放射电流为 96 μA ; 傅叶红外光谱(FTIR)分析采用德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪。由德国 Netzsch 公司的 STA409 型热重分析仪用来在氮气气氛下进行热重-差示同步热分析(TG-DSC); N_2 吸脱附的比表面积及孔径分布(BET-BJH) 由美国 Coulter 公司的 Omnisorp100cx 进行测试; 室温下的光致发光(PL)光谱用美国 Varian 公司的 Cary Eclipse 型荧光分光光度计进行测定, 所用的激发波长为 328 nm; 气敏测试采用郑州炜盛电子科技有限公司的 WS-30A 型气敏元件测试仪。

1.2 纳米氧化锌粉体的制备

室温下, 将 4 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.25 mL 油酸加入 50 mL 去离子水中, 剧烈搅拌至固体完全溶解并且形成油水均匀混合的乳状液, 经 10 min 超声处理后继续搅拌, 并加入 0.01 mol 尿素, 搅拌 30~60 min。随后将溶液移入 80 mL 的高压反应釜中, 并放入一块预先处理的载玻片(取大小适宜的载玻片, 用质量分数 10wt% 的 NaOH 溶液浸泡 10 h, 取出用无水乙醇和去离子水超声清洗数次后保存在乙醇溶

液中备用), 旋紧密封后, 将高压釜置于烘箱内, 加热至 120 $^\circ\text{C}$ 保持 15~24 h, 之后自然冷却至室温, 取出沉积白色粉末的载玻片, 用去离子水冲洗 3 次, 无水乙醇冲洗 2 次, 后 80 $^\circ\text{C}$ 烘干, 得到干燥白色前驱体粉末, 再经 400 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到最终样品。

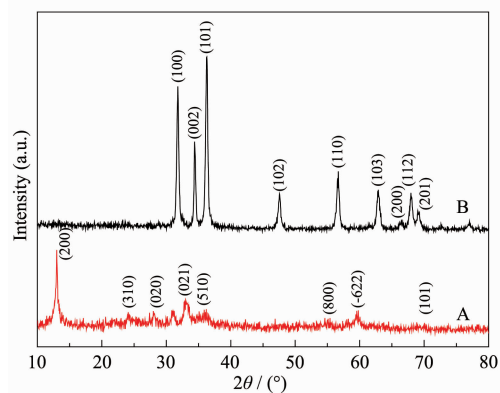
1.3 气敏元件的制备

将制备的氧化锌粉末与适量乙二醇均匀混合, 涂覆在两端缠绕铂金丝电极的 Al_2O_3 陶瓷管上, 在红外灯下干燥后在马弗炉中 450 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h, 之后将用于加热的镍铬合金丝穿过陶瓷管, 将铂金丝和镍铬合金丝分别与测试电路和加热电路连接, 之后将制备好的气敏元件在 450 $^\circ\text{C}$ 老化 7 d, 以增强其稳定性和重复性。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1(A)(B)曲线分别对应水热合成的前驱体和经高温煅烧后得到产物的 XRD 图, 经与标准谱图卡片对照, 前驱体(A)所有衍射峰与 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF No.11-0287)相吻合, 且没有观察到其他杂相衍射峰。此前驱体经煅烧后所得产物的 XRD 图如曲线(B)所示, 前驱体在热处理过程中完全转化为六方相纤维矿结构 ZnO (PDF No.36-1451, $a=0.325$ nm, $c=0.5207$ nm), 且无其他杂相衍射峰, 说明产物纯度较高。

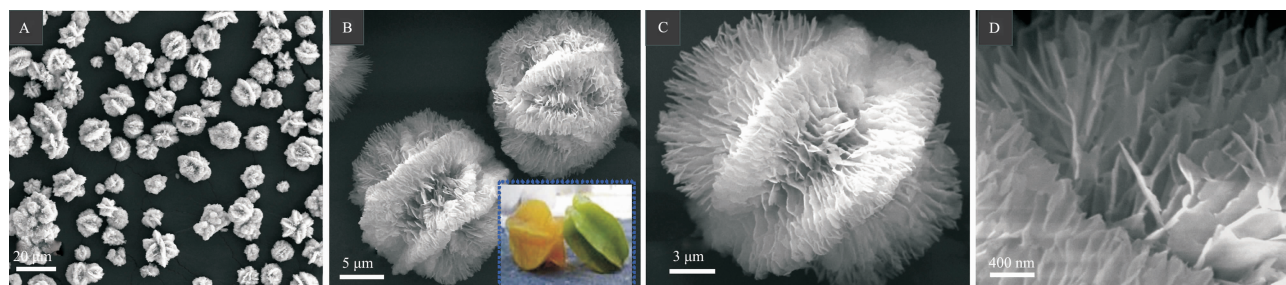


(A) Before calcination; (B) After calcination

图 1 前驱体煅烧前后的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the precursors before and after calcinations

图 2A, B 是水热后得到的前驱体经热处理后氧化锌产品的全貌图, 图中可看出最终产物皆为尺寸均一的单分散微球, 微球直径约为 20 μm , 图 2C 为单个杨桃状球形组装 ZnO 纳米片的 SEM 图, 可



(A) and (B) SEM overview of microsphere of ZnO nanosheets obtained by calcination of the precursor at 400 °C, inset of Fig.B is the carambola picture; (C) SEM image of an individual microsphere of ZnO nanosheets; (D) Magnified observation of ZnO nanosheets building blocks

图2 杨桃状球形组装 ZnO 纳米片的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrographs of carambola-like ZnO nanosheets based microsphere.

以看出组装单元 ZnO 纳米片呈扇形结构,扇形 ZnO 纳米片沿球心均匀排列,在球外表面形成脊柱状棱角,酷似杨桃形状。图 2D 为杨桃状球形组装 ZnO 纳米片的进一步放大的 SEM 图,图中可以看出微球由 ZnO 纳米片组装而成,纳米片厚度约为 10 nm 左右,纳米片单元之间存在均匀空隙,结构疏松,图 3 为氮气吸脱附等温线,在相对压力 $p/p_0=0.9\sim1.0$ 范围内出现滞后环,表明 N_2 在孔道结构中凝聚吸附,可推断片状结构上存在大量的中孔结构。图 3 中的插图 BJH 孔径分布曲线显示纳米片构筑单元呈现多级介孔孔结构,产品比表面积为 $18.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,纳米 ZnO 颗粒的比表面积一般在 $3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右^[31-32],这种组装的 ZnO 纳米片比表面积较 ZnO 纳米颗粒大出很多,有利于传感器性能的提高。

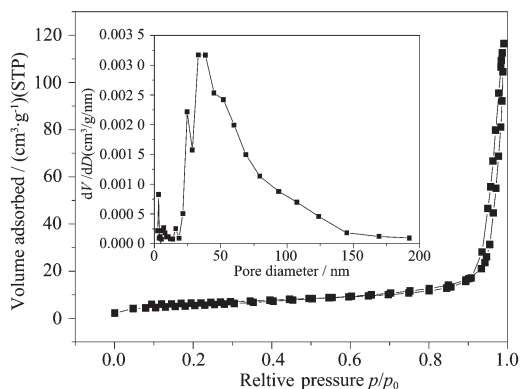
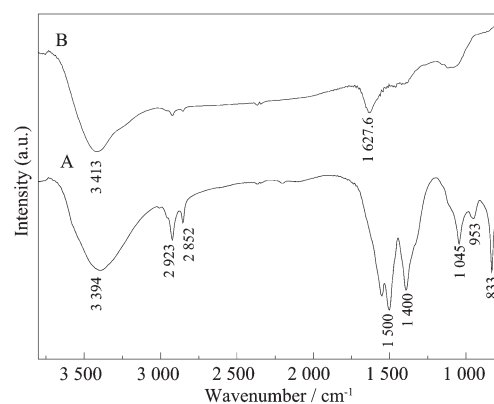


图3 氮气吸脱附及孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherm and (inset) Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution plot

2.2 红外光谱和热重-差示分析

图 4 是前驱体热处理前后的红外谱图。如图 4A, 煅烧前前驱体位于 3360 cm^{-1} 的吸收峰对应于层状金属氢氧化物 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的羟基和



(A) Before calcinations; (B) After calcination

图4 前驱体煅烧前后的红外谱图

Fig.4 FTIR spectrums of the precursors before and after calcinations

离子水,此峰在煅烧后变宽,这主要是在煅烧过程中形成层间的 CO_3^{2-} 和 H_2O 之间氢键; 952 cm^{-1} 是 Zn-OH 的特征吸收峰;在中频区的 $1500, 1045$ 和 833 cm^{-1} 是 CO_3^{2-} 结构化的弯曲和振动吸收峰, 2923 和 2852 cm^{-1} 分别对应于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 中 C-H 的伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 为 COO- 的振动峰,这些有机基团的存在说明煅烧前产物中有残留的有机物,经煅烧后 CO_3^{2-} 和有机基团明显变少或基本消失,说明前驱体和有机物在热处理过程中都发生了热分解。红外分析结果完全符合 XRD 的分析结果。

为进一步了解煅烧过程中前驱体的热分解过程,在 N_2 气氛下对前驱体 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行热重差热同步分析, TG-DSC 曲线如图 5 所示。TG 曲线显示,在第一次失重在 $50\sim200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,对应的 DSC 吸热峰在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 这部分失重是在纳米片表面物理吸附的少量水分子的蒸发引起的,约占总质量的 1%;温度由 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中,又出现了一个明显的失重,约占总质量的 21.9%,这是由于

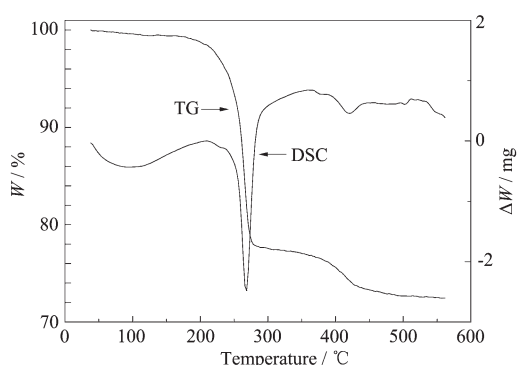


图 5 前驱体的热重-差示同步分析曲线

Fig.5 TG-DSC plot of the precursors

热处理过程中前驱体分解释放出二氧化碳和失去结合水, 相应的 DSC 吸热峰出现在 269 °C; 在 280~425 °C 之间 TG 曲线出现一个缓慢的失重阶段, 这主要是由于 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构内结晶水的逐渐挥发, 相应 DSC 吸热峰出现在 420 °C, 失重约占总质量的 4%; 425~550 °C 之间的失重是归因于产物里残留的有机物的氧化分解, 对应的 DSC 放热峰在 365 °C, 失重约占总质量的 1.8%。经计算, 谱图所示质量损失与前驱体 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解方程式计算出的理论失重值基本一致, 这与红外分析结果和 XRD 相符。

2.3 杨桃状 ZnO 的光致发光性能

产物 ZnO 在室温下的光致发光谱如图 6 所示, 在 390 nm 左右处有很强的紫外发光峰, 这是由于自由激子复合产生的宽带隙带边的发射^[32], 此外, 在 449 nm 处还观察到一个蓝光发光峰, 这由于离子化氧空位的电子与光照形成的空穴激发重组产生的, 一般认为是由杂质和晶体结构缺陷引起的^[33], 这也说明 ZnO 产物结构表面可能存在着大量氧空位, 这

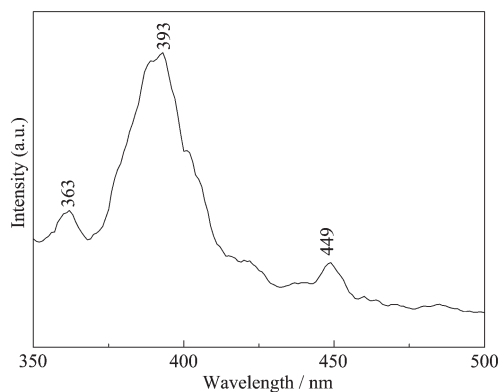


图 6 杨桃状 ZnO 微球的光致发光谱

Fig.6 PL spectra of the Carambola-like ZnO microspheres

将有利于空气中氧分子在其表面吸附, 增强其气敏性能。

2.4 杨桃状 ZnO 的气敏性能测试

乙醇和丙酮是常用的工业溶剂, 极易挥发, 空气中的乙醇或丙酮浓度达到一定值不仅对人的健康造成威胁还会引起爆炸和剧烈燃烧, 所以对空气中微量乙醇和丙酮的检测具有重要的意义。ZnO 气敏元件对乙醇和丙酮等还原性气体的工作原理是: 当气敏元件暴露在清洁空气中时, 空气中的氧气会吸附在杨桃状氧化锌的纳米片结构表面, 并从导带中获得电子形成化学吸附氧, 如 O_2^- , O^- 和 O^{2-} , 导致其电阻的增大。当还原性气体作为被测气体与其接触时即与化学吸附氧发生反应, 被氧原子捕获的电子回到导带中, 气敏元件的电阻下降^[34-37]。

图 7 和图 8 分别是杨桃状氧化锌产品在温度为 350 °C 时对微量乙醇和丙酮的气敏性测试结果。图中气敏元件的灵敏度定义为: $S = R_a / R_g$, 式中: R_a 、 R_g 分别为元件在洁净空气中和被测气体中的电阻值。

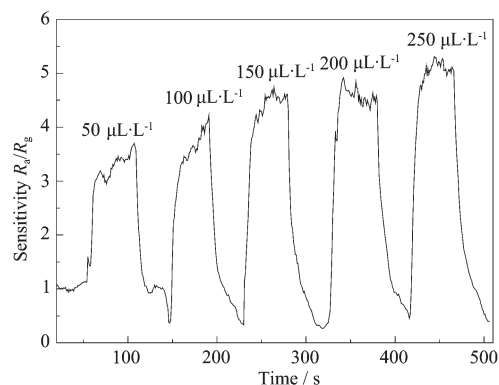


图 7 ZnO 元件对不同浓度乙醇的敏感性曲线

Fig.7 Gas sensitivity curve of the ZnO sensor to ethanol with different concentrations

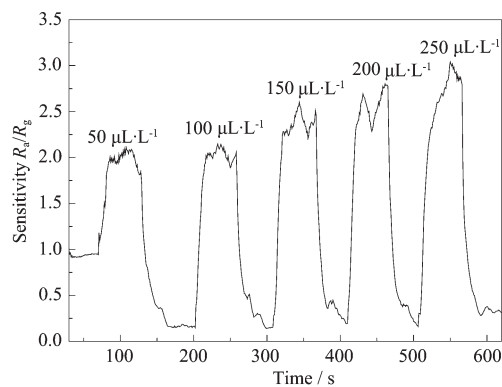


图 8 ZnO 元件对不同浓度丙酮的敏感性曲线

Fig.8 Gas sensitivity curve of the ZnO sensor to acetone with different concentrations

如图所示,随着被测气体在空气中的浓度从 $50 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高至 $250 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$,气敏元件的敏感度也随之增大。对乙醇的敏感度由 $50 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 3.6 提升至 $250 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 5.2, 响应时间和恢复时间分别为 5 和 31 s(本实验定义气敏元件的响应时间、恢复时间分别为从元件响应开始时间到其输出电压达到稳态幅度的 90%时所经历的时间);对丙酮的敏感度由 2.1 升至 3.1, 响应时间和恢复时间分别为 4 和 33 s。结果说明,杨桃状氧化锌气敏元件对微量的乙醇和丙酮的响应很迅速,灵敏度高,并且经过反复试验证明其稳定性和重复性良好,是一种很好的气体敏感性测试材料。

参考文献:

- [1] Zhou M J, Zhu H J, Jiao Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**: 8945-8947
- [2] DENG Chong-Hai(邓崇海), HU Han-Mei(胡寒梅), HUANG Xian-Huai(黄显怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(10):1742-1746
- [3] Soares J W, Whitten J E, Oblas D W, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**:371-374
- [4] Han M J, Zhao K S. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:9192-9202
- [5] Zhou Q, Zhao J J, Xu W W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:2378-2381
- [6] Chou T P, Zhang Q F, Fryxell G E, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:2588-2592
- [7] Wang X, Song J H, Liu J, et al. *Science*, **2007**,**316**:102-105
- [8] Oekermann T, Yoshida T, Minoura H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:8364-8370
- [9] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. *Science*, **2002**,**295**: 2425-2427
- [10] Law M, Greene L E, Johnson G C, et al. *Nat. Mater.* **2005**, **4**:455-459
- [11] Goldberger J, Sirbully D J, Law M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:9-14
- [12] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. *Science*, **2001**,**292**: 1897-1898
- [13] Liu Z, Fan T X, Zhang D, et al. *Sens. Actuators, B*, **2009**, **136**:499-509
- [14] Liu J Y, Guo Z, Meng F L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:1716-1722
- [15] Zeng Y, Zhang T, Fu W Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 8016-8022
- [16] Shi X X, Pan L L, Chen S P, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**: 5940-5948
- [17] Gu Z J, Paranthaman M, Xu J, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**: 273-278
- [18] Zhang Y, Xu J Q, Xiang Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:3430-3435
- [19] Zhou X F, Hu Z L, Chen Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**:2790-2798
- [20] Rousset J, Saucedo E, Lincot D. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 534-540
- [21] Zhou X F, Hu Z L, Xu N P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **112**:593-597
- [22] LI Ping(李 平). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):354-358
- [23] Li C, Hong G S, Wang P, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**:891-897
- [24] Zhou X F, Guo X F, Ding W P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**255**:371-374
- [25] LIU Zhi-Feng(刘志峰), YA Qing(雅 菁), E Lei(鄂 磊). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6): 995-999
- [26] Yu Q J, Yu C L, Fu W Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:12016-12021
- [27] Mo M S, Yu J C, Zhang L Z, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**: 756-760
- [28] LI Bo(李 博), CUI Yu-Ming(崔玉明), LIU Lei(刘 磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(12):2077-2082
- [29] Zeng Y, Zhang T, Wang L J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:3442-3448
- [30] Gao S Y, Zhang H J, Wang X M, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2006**,**110**:15847-15852
- [31] Zhou X F, Hu Z L, Fan Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11722-11728
- [32] Zhang J, Sun L D, Liao C S, et al. *Chem. Commun.*, **2002**,**3**: 262-263
- [33] Song R Q, Xu A W, Deng B, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**:296-306
- [34] Sysoev V V, Button B K, Wepsiec K, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**:1584-1588
- [35] Liu X, Hu J F, Cheng B, et al. *Sens. Actuators, B*, **2008**, **134**:483-487
- [36] Xu J Q, Han J J, Zhang Y, et al. *Sens. Actuators B*, **2008**, **132**:334-339
- [37] Liao L, Lu H B, Li J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**: 1900-1903