

具有不同微观形貌ZnO的控制合成 及其气敏性能研究

陶栋梁¹, 刘艳丽^{2,3}, 金凤¹, 王永忠¹, 张坤¹, 杨森林¹

(1. 阜阳师范学院, 安徽 阜阳 236037)

(2. 湖南大学, 湖南 长沙 410082)

(3. 喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 利用不同湿化学法制备了具有丰富微观形貌的纳米ZnO, 研究了不同制备条件对ZnO形貌的影响, 结果表明反应体系过饱和度及压力对所得材料的微观形貌均有较大的影响; 系统测试了基于不同微观形貌ZnO气敏元件对丙酮和乙醇气体的敏感性能, 结果显示基于棒状连接微观形貌ZnO的气敏元件, 其性能最佳。

关键词: ZnO; 微观结构; 控制合成; 气敏特性

中图分类号: TN304.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2720-05

氧化锌 (ZnO) 是一种重要的 n 型半导体金属氧化物, 直接带隙为 3.37 eV, 由于制造成本低廉, 作为气敏材料具有化学稳定性和热力学稳定性高、并可检测多种有毒或易燃气体等众多卓越的性能而使 ZnO 受到广泛关注^[1-3]。纳米 ZnO 由于小尺寸效应、比表面积增加, 处于纳米材料表面的原子悬挂键多、更容易吸附被测气体分子, 呈现较高的敏感活性^[4, 5]。ZnO 因制备条件的不同, 表现出丰富的纳米形貌, 例如纳米棒、纳米管、纳米环、纳米带和纳米花等^[6-10]。研究不同纳米结构的可控合成是性能优化的基础, 也对进一步理解晶体生长过程对材料性能的影响具有重要的意义。在以往的研究中, 已经有多种方法, 如化学气相沉积法(CVD)、分子束外延法(MBE)、热蒸发法和电化学法等用于制备不同纳米结构的 ZnO^[11-14]。相对这些方法, 湿化学法, 如化学浴法、溶剂热法等具有成本低廉、所得材料尺寸均匀、纯度高优点。

本实验采用湿化学法合成了具有不同微观形貌的 ZnO 纳米颗粒, 从不同角度研究了实验条件对产物微观形貌的影响, 并对产物的气敏性能进行了系统测试。

1 实验

实验过程中使用的试剂均为分析纯, 使用时不需

进一步纯化, 所用水均为二次去离子水。

1.1 ZnO 的制备

1.1.1 室温化学浴法

称取 2.974 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 分别溶于 10 mL 1.5 mol/L KOH 溶液(所得产物标记为 RT1)和 10 mL 3.0 mol/L KOH 溶液中(所得产物标记为 RT2), 得澄清溶液, 搅拌下再依次缓慢加入 100 mL 无水乙醇、30 mL 乙二醇, 25 °C 缓慢搅拌, 反应 9 d 后, 产物经离心分离, 水洗至中性, 再用少量乙醇洗涤, 60 °C 烘干。

1.1.2 室温化学浴基底生长法

将 10 mL 0.5 mol/L $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液缓慢加入 10 mL 4.0 mol/L KOH 溶液中, 搅拌得澄清溶液, 再加入经金相砂纸打磨和 1 mol/L HCl 浸泡处理除去表面氧化层的 Zn 片, 30 °C 反应 14 h。所得 ZnO 依次用去离子水和乙醇各洗涤 3 次, 60 °C 烘干, 产物标记为 CBD1。

采用同样的方法在洁净的 Si 片、玻璃基底上生长 ZnO。

1.1.3 溶剂热法

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助(61404046); 国家青年自然科学基金(21401024); 安徽省自然科学基金面上项目(1508085MB21); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A550); 阜阳师范学院重大科技成果孵化基金项目(kjfh201606); 安徽省科技攻关计划项目(1301042112); 省级科研机构校级委托专项课题(2014HJJC02); 安徽高校省级自然科学研究一般项目(2015KJ001, 2015KJ005)

作者简介: 陶栋梁, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 阜阳师范学院化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037, 电话: 0558-2596153, E-mail: tdlpku@163.com

方法 1(产物标记为 HT1): 将 3 mL 10 mol/L KOH 和 3 mL 0.5 mol/L $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液充分混合, 不断搅拌得澄清溶液, 然后依次加入 50 mL 无水乙醇、10 mL 水和 10 mL 乙二醇, 超声 30 min 混匀, 装入 100 mL 水热反应釜中, 180 °C 反应 20 h, 产物离心分离, 水洗至中性, 少量乙醇洗, 60 °C 烘干。

方法 2(产物标记为 HT2): 将上述无水乙醇和水的加入顺序交换, 其他处理相同。

改变方法 2 反应釜中的填充率(50%、75%、90%), 其他处理步骤相同, 产物分别标记为 HT3、HT4 和 HT5。

1.2 样品的表征

利用 Rigaku D/Max-2400 型转靶全自动 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 来确定产品的物相和纯度, $Cu K\alpha$ 线($\lambda=0.154178$ nm)作为发射光源, 加速电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 步长为 0.02°; 扫描速度为 8°/min, 扫描角度为 20°~80°; 扫描电镜照片 (FE-SEM) 来自 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 工作电压分别为 10 和 15 kV; 紫外/可见吸收光谱来自 Hitachi Model U-4100 固相紫外/可见/近红外吸收光谱仪, 扫描范围为 240~450 nm。

1.3 气敏元件的制备与气敏性能的测试

半导体气敏元件按传统方法制成旁热式烧结型厚膜元件^[15]。取所得样品少许, 滴入适量甲基纤维素的松油醇饱和溶液, 于玛瑙研钵调成均匀的糊状, 涂于带有一对 Pt 引线的圆柱形陶瓷管上。红外灯下烘干后, 将该陶瓷管焊接在胶木底座上, 然后将 Ni-Cr 加热丝穿过陶瓷管焊接在底座上, 以提供给元件合适的工作温度, 最终制成气敏元件。为了改善元件的性能, 增加其稳定性, 将焊接好的元件置于专用的老化台上, 通 3.5 V 直流电压, 老化 240 h。

材料的气敏性能测试采用静态配气法, 在 HWC-30A 气敏元件测试系统 (中国郑州炜盛电子有限公司) 上进行测试, 具体测试过程为: 将所制得的气敏元件置于测试系统中, 一定体积的待测气体通过注射器注入体积为 18 L 的气箱, 用系统所配带风扇使之与空气混合均匀。对于 n 型金属氧化物半导体, 气敏传感器的灵敏度通常用元件在空气中电阻(R_a)和一定浓度的待测气氛中电阻(R_g)之比来表示: $S=R_a/R_g$ 。

2 结果与讨论

2.1 所得样品的物相分析

图 1 给出了不同条件所得 ZnO 样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 不同条件下所得 ZnO 均与 JPCDS 标准卡片 No.36-1451 ($a=b=0.324982$ nm, $c=0.520661$

nm) 相一致, 在 2θ 为 31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.5°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 68.0°, 69.1°, 72.6°, 77.0° 处出现明显的六方相特征的衍射峰, 分别对应于六方相 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) 晶面。

2.2 实验条件对微观形貌的影响

2.2.1 室温化学浴法

本实验运用室温化学浴法研究溶液过饱和度对 ZnO 微观形貌的影响。图 2a 为过饱和度较小条件下所得的 ZnO (RT1), 图 2b 为过饱和度提高一倍所得的 ZnO (RT2)。对比可见, 过饱和度较低时有利于均相成核, 得到棒状 ZnO, 当过饱和度增大时, 成核速度加快, 容易形成纤细的连排针状 ZnO。

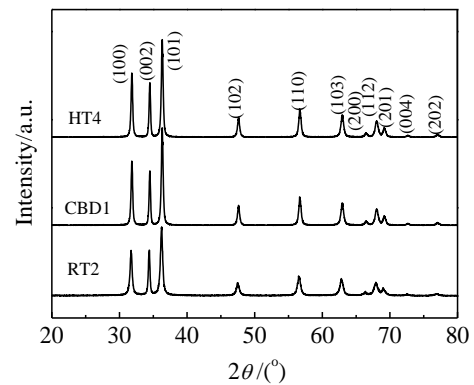


图 1 所得 ZnO 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZnO products

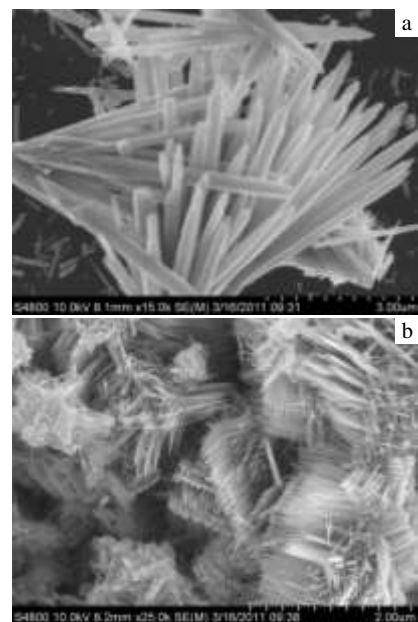


图 2 室温化学浴法所得 ZnO 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of ZnO products obtained by the chemical bath deposition method at room temperature: (a) RT1 and (b) RT2

2.2.2 室温化学浴基底生长法

室温化学浴基底生长法是在室温化学浴法的基础上提高过饱和度，并加入不同基底，以获得具有不同微观形貌 ZnO 纳米结构的方法。其中，Zn 片作为活性基底，同时参与化学反应，即通过 Zn 片表面氧化成核^[16, 17]：



反应中，基底 Zn 片上会通过生长、沉积两种方式而生成不同形貌的 ZnO，结果示于图 3 中。由图可见，生长所得的 ZnO 为垂直于基底的棒状(图 3a)，而沉积所得为针状 ZnO 堆积形成的花状(图 3b)。于惰性基底 Si 片、玻璃上得到的 ZnO 分别示于图 3c, 3d 中。

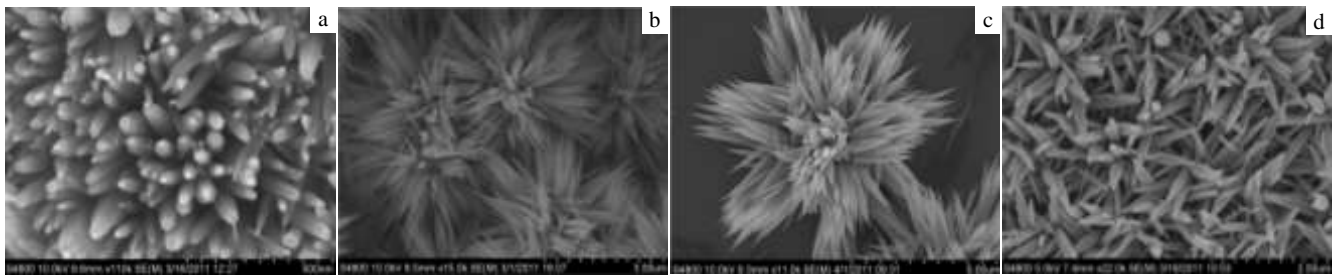


图 3 不同基底上生长和沉积 ZnO 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of ZnO products obtained by the chemical bath deposition method fabricated on different bases: (a) grown on Zn slide, (b) deposited on Zn slide, (c) deposited on Si slide, and (d) deposited on glass

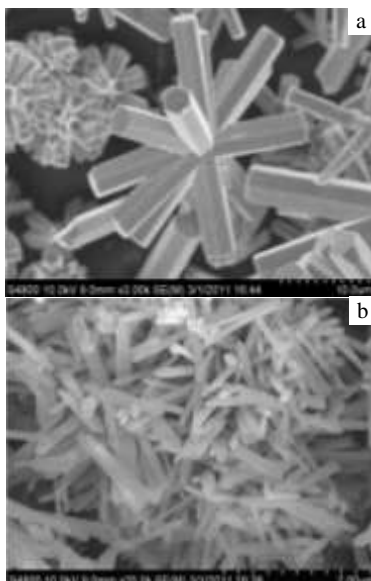


图 4 溶剂热法所得 ZnO 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of ZnO products obtained by the hydrothermal method: (a) HT1 and (b) HT2

(HT4, 图 5b); 当压力进一步增大时(填充率 90%)，得到很薄的 ZnO 纳米片并彼此相连(HT5, 图 5c)。实验中还发现，随着反应体系中压力的增大，得到的 ZnO 沉淀量逐渐减少甚至成为溶胶。对反应结束后体系上清液中残留 Zn²⁺进行乙二胺络合，观察溶液中 Zn²⁺的残留量，图 5d 给出了络合物的吸收光谱，从图中可以明显看出，随着反应压力增大，Zn²⁺-乙二胺络合物的吸收峰峰强增大并发生红移，说明留在溶液中的 Zn²⁺浓度不断增大。由此可见在压力超过一定界限后，ZnO 的溶解成为主要因素，使得在较低压力下生成的 ZnO 微观形貌被破坏或根本无法生成 ZnO^[18, 19]。

2.3 形貌与性能

由于 Si 片和玻璃片均为惰性基底，反应过程中不参与 ZnO 的生成反应，所以只能在其表面沉积 ZnO，即 ZnO 只能通过溶液中成核长大，所得 ZnO 微观形貌均与活性基底表面沉积所形成的花状类似。

2.2.3 溶剂热法

实验考察了前驱体加入的顺序对 ZnO 终产物微观形貌的影响(图 4)，由图可见产物 HT1 为六棱柱外形(图 4a)，长度、直径已达到微米级，且均匀性不好，因改变了 ZnO 的成核环境所得的产物 HT2，其长度和粒径均一，且比 HT1 小(图 4b)。因此在后续探究压力对产物形貌的影响时，均采用溶剂热法 2 相同条件。

为了探究溶剂热反应过程中压力对产物微观形貌的影响，将溶剂热法 2 中反应釜内填充率由 20% 分别提高至 50%、75% 和 90%，所得 ZnO 微观形貌如图 5 所示。随着反应釜内反应体系压力的增大(填充率 50%)，所得 ZnO 从分散的 ZnO 纳米棒聚集为束状(HT3, 图 5a); 继续增大压力(填充率 75%)，ZnO 生长为排状

以 100 $\mu\text{L/L}$ 丙酮和 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醇为被测气体，分别测试了基于室温化学浴法(RT2)、室温化学浴基底生长法(CBD1)和溶剂热法(HT4) 3 种方法所得 ZnO 的

气敏性能。图 6 给出了所得 ZnO 气敏元件对乙醇和丙酮气体的灵敏度-工作温度曲线。由图可见，室温化学浴法(RT2)所制备的 ZnO 对被测气体乙醇和丙酮的最

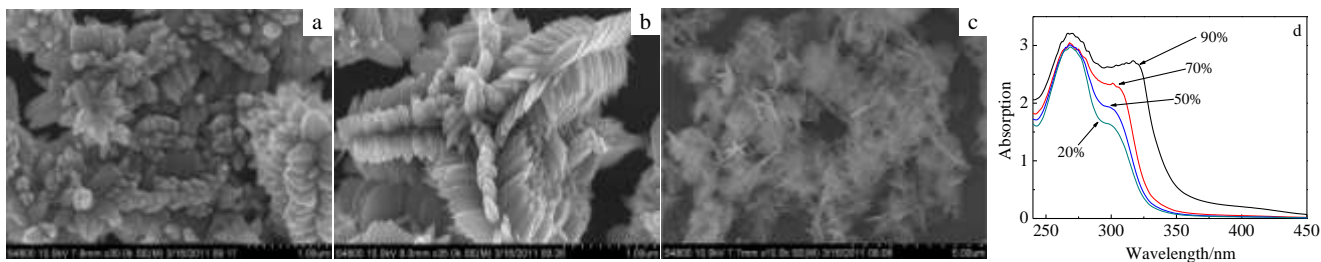


图 5 不同填充率即不同压力下所得 ZnO 的 SEM 照片和吸收光谱

Fig.5 SEM images of ZnO products obtained by the hydrothermal method at different fill ratios: (a) HT3, 50%, (b) HT4, 75%, (c) HT5, 90%, and (d) the ultraviolet absorption spectra of the clear supernatant extract at different fill ratio

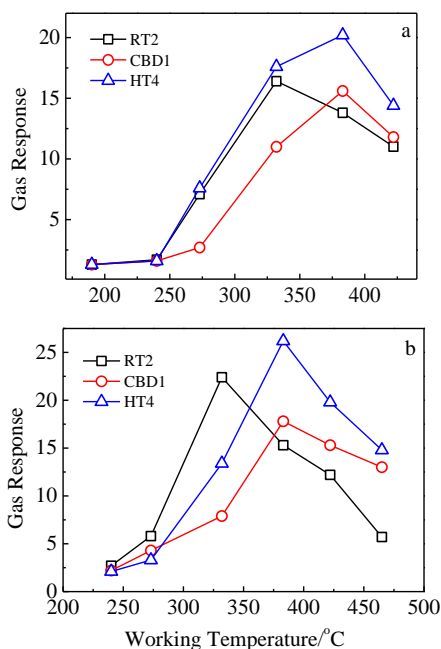


图 6 基于 3 种不同方法所得 ZnO 气敏元件在不同工作温度下的响应灵敏度

Fig.6 Sensor responses vs. operating temperatures of gas sensors based on ZnO obtained by different methods: (a) 100 $\mu\text{L/L}$ of ethanol and (b) 100 $\mu\text{L/L}$ of acetone

佳检测工作温度均出现在 320 $^{\circ}\text{C}$ ，而室温化学浴基底生长法和溶剂热法所得 ZnO 的最佳工作温度出现在 380 $^{\circ}\text{C}$ 。而且溶剂热法 (HT4) 所得 ZnO 性能明显优于其他两种 ZnO 元件，这可能是因为 ZnO 棒状连排微观结构使得气敏反应过程中的电荷容易分离且快速传递，从而使材料呈现出较高的气敏特性。

图 7 给出了所得代表性元件在最佳工作温度时，对不同检测气体的动态响应曲线。如图所示，ZnO 气敏元件在接触被测还原性气体及脱离被测气体后，呈现出快速的响应、较高的灵敏度和良好的恢复特性，另外，从图 7 中可以明显看到元件对不同气体灵敏度和响应/恢复时间的差异。总体上看，各元件对丙酮的响应略微高于对乙醇的响应，对甲醇有较弱的响应，而对于苯和氢气基本无明显响应。

图 8 为元件对不同被测气体的浓度-灵敏度线性关系图，从图中可以看出，在整体检测浓度范围内，ZnO 敏感元件的响应与气体浓度有一定的依赖关系，灵敏度随着气体浓度的增加基本呈线性增长，这与气体分子 Langmuir-Hinshelwood 吸附机制相符合，且直至被测气体浓度 200 $\mu\text{L/L}$ 时，气敏元件灵敏度仍未达到饱和，说明基于本实验所制备 ZnO 气敏材料的元件检测范围较宽，具有一定的潜在应用价值。

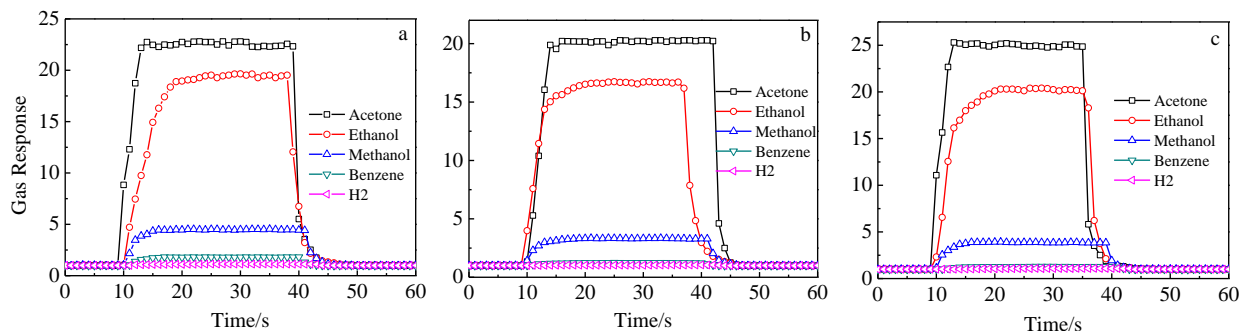


图 7 代表性 ZnO 元件在最佳工作温度条件下, 对 100 $\mu\text{L/L}$ 不同被测气体的动态响应曲线

Fig.7 Dynamical response curves of ZnO sensors to different gases at optimal working temperature: (a) RT2, (b) CBD1, and (c) HT4

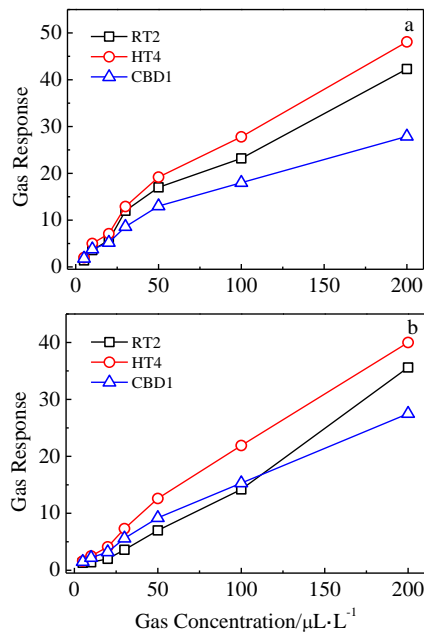


图 8 代表性 ZnO 元件在最佳工作温度条件下, 对不同浓度被测气体的灵敏度-气体浓度线性曲线

Fig.8 Calibration curves of the sensors to acetone and ethanol with increasing concentrations at optimal working temperature: (a) acetone and (b) ethanol

3 结 论

1) 湿化学法制备纳米 ZnO 时, 过饱和度、压力及采用不同的基底对 ZnO 的微观形貌影响较大。

2) 溶剂热法 HT4 制备的连排棒状 ZnO 微观结构有利于气敏反应过程中的电荷分离而使 ZnO 具有良好的气敏性能。

参考文献 References

[1] Wang X, Wang W, Liu Y. *Sensors and Actuators B: Chem*[J],

2012, 168(20): 39

[2] Xu J, Pan Q, Shun Y *et al. Sensors and Actuators B: Chem*[J], 2000, 66(1-3): 277

[3] Bie L J, Yan X N, Yin J *et al. Sensors and Actuators B: Chem*[J], 2007, 126(2): 604

[4] Wan Q, Li Q H, Chen Y J *et al. Appl Phys Lett*[J], 2004, 84(18): 3654

[5] Li D, Haneda H. *Chemosphere*[J], 2003, 51(2): 129

[6] Wang W, Wang X J, Liu Y L. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(8): 1069

[7] Wen X, Fang Y, Pang Q *et al. J Phys Chem B*[J], 2005, 109(32): 15303

[8] Sun Z P, Liu L, Zhang L *et al. Nanotechnology*[J], 2006, 17(9): 2266

[9] Liu J, Guo Z, Meng F *et al. Nanotechnology*[J], 2009, 20(12): 125 501

[10] Li J Y, Chen X L, Li H *et al. J Cryst Growth*[J], 2001, 233: 5

[11] Zhang Y, Xu J Q, Xiang Q *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 3430

[12] Xing Y J, Xi Z H, Xue Z Q *et al. Appl Phys Lett*[J], 2003, 83(9): 1689

[13] Cho S, Jung S H, Lee K H. *J Phys Chem C*[J], 2008, 112(33): 12 769

[14] Tian Z R, Voigt J A, Liu J *et al. Nature Materials*[J], 2003, 2(12): 821

[15] Liu Y, Kong C, Lü X *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2012, 12: 4104

[16] Li W J, Shi E W, Zhong W Z *et al. J Cryst Growth*[J], 1999, 203: 186

[17] Zhang J M, Zhang X Z, Chen L *et al. Appl Phys Lett* [J], 2007, 90: 233 104

[18] Wei A, Sun X W, Xu C X *et al. Nanotechnology*[J], 2006, 17: 1740

[19] Zhang J M, Zhang X Z, Chen L *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 90: 233 104

Controllable Preparation and Gas Sensing Performance of Nanosized ZnO with Different Micromorphologies

Tao Dongliang¹, Liu Yanli^{2,3}, Jin Feng¹, Wang Yongzhong¹, Zhang Kun¹, Yang Senlin¹

(1. Fuyang Normal University, Fuyang 236037, China)

(2. Hunan University, Changsha 410082, China)

(3. Hunan Province Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application, Changsha 410082, China)

Abstract: Highly oriented zinc oxide (ZnO) nanoparticles with abundant micromorphologies were synthesized by different wet chemical methods. Effects of the preparation conditions on the ZnO morphologies were investigated. The results show micromorphologies of ZnO are under the influence of degree of supersaturation and pressure. The gas sensing properties of ZnO sensors to acetone and alcohol gas were also studied. It is found that the sensor fabricated by ZnO rows assembled by ZnO nanorods exhibits the best sensing responses to test gases.

Key words: ZnO; micromorphology; controllable preparation; gas-sensing properties

Corresponding author: Liu Yanli, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, Tel: 0086-731-88821610, E-mail: yanliliu@hnu.edu.cn