

多孔 ZnO 微米球的制备及其优异的丙酮敏感特性*

薄小庆¹⁾ 刘唱白²⁾ 李海英¹⁾ 刘丽^{1)†} 郭欣¹⁾ 刘震¹⁾
刘丽丽¹⁾ 苏畅¹⁾

1) (超硬材料国家重点实验室, 吉林大学物理学院, 长春 130012)

2) (吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

(2014年3月25日收到; 2014年5月20日收到修改稿)

以六水合硝酸锌、尿素为原料, 以六亚甲基四胺为表面活性剂, 利用水热法合成了多孔氧化锌微米球. 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和吸附仪对样品的结构、形貌、比表面积和孔径进行了表征. 利用所得多孔微米球氧化锌制备了气敏元件, 并对其气敏特性进行了测试. 结果表明: 在 280°C 的工作温度下, 表面多孔氧化锌微米球气敏元件对 50 ppm 的丙酮气体的灵敏度为 26.8, 响应时间和恢复时间分别约为 4 s 和 10 s, 并具有良好的选择性.

关键词: 水热法, 氧化锌, 丙酮, 气体传感器

PACS: 68.37.Hk, 68.55.-a, 81.16.Pr, 81.16.-c

DOI: 10.7498/aps.63.176803

1 引言

随着检测技术日新月异的发展趋势, 气敏传感器在环境监测、药品检测、可燃、有毒气体的检测、工业生产、食品业、采矿业以及交通安全等方面起到越来越重要的作用^[1,2]. 到目前为止, 成功开发的各种各样的氧化物气敏材料中, ZnO 引起了科研人员很大的关注. 在气体传感器方面, ZnO 是研究最早, 应用最广泛的半导体气敏材料之一, 它主要应用的领域有传感器、光致发光材料、太阳能电池、光催化剂以及晶体管等^[3-5]. 目前也有许多方法都用来合成 ZnO 纳米材料. 如沉淀法、水热法、静电纺丝法等. 而其中的水热法由于操作简单、成本低、合成样品的形貌多样、纯度较高等特点备受关注^[6]. 水热法制备得到氧化锌的形貌较多, 如纳米球^[7]、纳米棒^[8]、纳米管^[9]、纳米花^[10]、纳米环^[11]、纳米线^[12]等. 由于 ZnO 具有特殊的物理化学性质, 所以它对很多气体都具有一定的敏感性, 在气体传感器领域的应用也就更为广泛^[13]. 对于气体传

感器来说, 灵敏度是一个很重要的指标, 一个灵敏度很高的传感器就可以检测出低浓度的有毒气体的泄漏, 这样就会有效的避免中毒事件的发生. 丙酮是实验室中常用的一种易挥发的试剂, 它能够麻醉人的中枢神经系统, 可能会对人的肝脏、肾脏和胰腺造成伤害, 所以对丙酮传感器的研究是很必要的^[14].

本实验通过简单的水热法合成了表面多孔的 ZnO 微米球, 并对其气敏特性进行了研究, 发现该材料对丙酮表现出非常好的气敏性.

2 实验部分

2.1 实验材料与制备

实验所用原料为国药集团化学试剂有限公司生产的六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六亚甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 和阿拉丁试剂有限公司生产的尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、丙酮, 所有试剂均为分析纯.

配制 100 ml 浓度为 0.1 mol/L 的六水合硝酸

* 吉林省科技厅重点科技攻关项目(批准号: 20140204027GX)和“挑战杯”大学生课外学术科技作品竞赛项目(批准号: 450060497053)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liul99@jlu.edu.cn

锌, 0.2 mol/L 六亚甲基四胺和 0.3 mol/L 尿素的水溶液, 室温下磁力搅拌 1 h, 得透明溶液. 把所配制的溶液转移高压反应釜中, 旋紧密封, 把反应釜置于恒温箱中加热至 140 °C 恒温 2 h 后自然冷却至室温, 得到白色沉淀. 将产物离心收集, 用去离子水清洗数次, 最后在 70 °C 条件下烘干, 即得表面多孔的球状 ZnO 样品.

2.2 表征方法

采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6700F) 观察 ZnO 纳米球样品的形貌及尺寸. 采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-Ra with Cu K α , $\lambda = 0.1548$ nm) 分析 ZnO 样品的结构. 采用青岛大学研制的 RQ-2 型气敏元件特性测试仪测试该元件的气敏特性. 采用美国麦克公司的 ASAP-2420 型物理吸附仪进行 N₂ 吸附-脱附表征. 灵敏度定义为 R_a/R_g , 其中 R_a 和 R_g 分别表示元件在空气和被测气体中的电阻值. 定义响应时间 t_{r1} 为元件接触被测气体后, 电阻由 R_a 变化到 $R_a - 90\%(R_a - R_g)$ 所需要的时间; 恢复时间 t_{r2} 为元件脱离被测气体后, 电阻由 R_g 恢复到 $R_g + 90\%(R_a - R_g)$ 所用的时间 [15].

3 结果与讨论

3.1 XRD、SEM、氮吸附测试与分析

将所得的 ZnO 样品进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果如图 1 所示. 所有的衍射峰与标准图谱 (JCPDS80-0075) 能很好地符合, 峰的形状尖且窄, 说明所得的样品结晶度很高, 合成的产物主要是 ZnO. 点晶格常数 $a = 0.3254$ nm, $c = 0.5210$ nm, 属于六方纤锌矿结构.

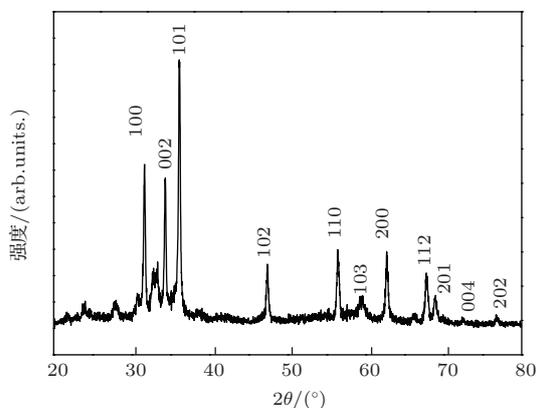


图 1 多孔 ZnO 微米球的 XRD 谱

图 2 (a) 为 ZnO 样品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 可以看出, 产物为表面多孔的微米球, (b) 图是多孔 ZnO 微米球表面的部分放大图, 图中黑点即为微米球表面的孔洞, 孔洞分布基本均匀. 图 3 为 ZnO 微米球表面多孔结构的孔径分布图和氮吸附脱附等温曲线, 从图中可以看出, 球体表面的孔径多分布在 700—800 nm 之间. 等温线呈 II 型, 表明该 ZnO 材料以大孔结构为主. 这个结果与电镜的观察结果是一致的. 比表面积为 33.9133 m²/g, 微米球平均直径约为 18 μ m.

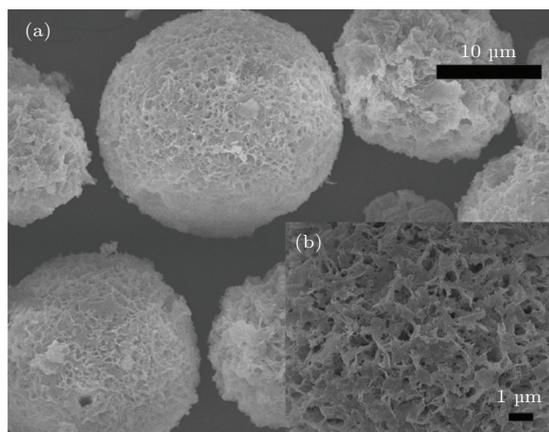


图 2 多孔 ZnO 微米球的 SEM 图片 (a) 与 (b)

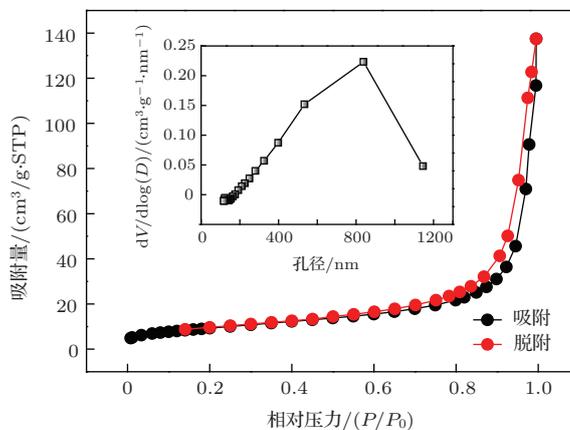


图 3 多孔 ZnO 微米球的孔径分布图和氮吸附脱附曲线

3.2 球状 ZnO 微米材料的丙酮气敏性研究

灵敏度是表征气敏材料对被测气体敏感程度的重要指标. 本实验中, 将表面多孔的球状 ZnO 微米材料制成旁热式结构的气体传感器元件, 并对该气敏元件对丙酮气体的气敏性进行了测试, 其结果见图 4 至图 8.

图 4 是表面多孔的球状 ZnO 微米材料对 50 ppm 丙酮气体的灵敏度随工作温度变化的关系

曲线. 从图中可以看出, 在一定的温度范围内, 该球状 ZnO 微米材料的气敏元件对 50 ppm 丙酮气体的灵敏度是随着温度的升高而增大的, 而且温度越高, 增幅越大. 在 280 °C 时灵敏度达最大值约为 26.8, 然后随着工作温度的升高, 灵敏度会逐渐变小. 这是由于半导体气敏材料的敏感实质是材料表面的吸附氧与被测气体反应的过程. 在工作温度较低时, ZnO 表面吸附氧的活性不足, 与测试气体分子作用较弱, 因而灵敏度较低; 随着温度的升高, 材料表面的吸附氧会与丙酮气体反应越剧烈, 灵敏度也会增高; 当工作温度过高时, 导致了氧脱附的加剧, 减少了吸附氧在固体表面的有效浓度, 导致灵敏度的降低 [16,17]. 因此, 只有当工作温度适当时器件才会表现出最佳的气敏性能, 而这个适当的温度即为传感器的最佳工作温度. 所以, 280 °C 就是多孔 ZnO 微米球的气体传感器的最佳工作温度. 以下实验数据均是在 280 °C 的工作温度条件下测得的.

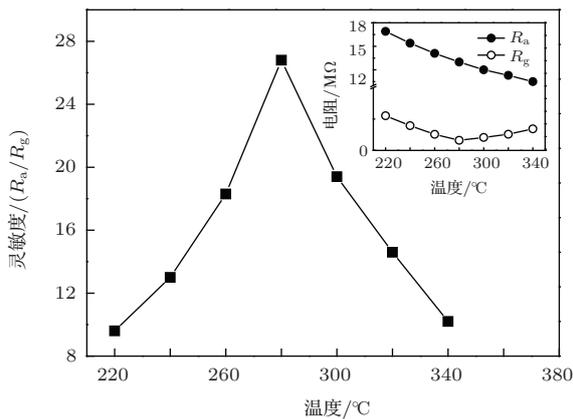


图4 不同工作温度下多孔 ZnO 微米球气敏元件对 50 ppm 丙酮气体的灵敏度

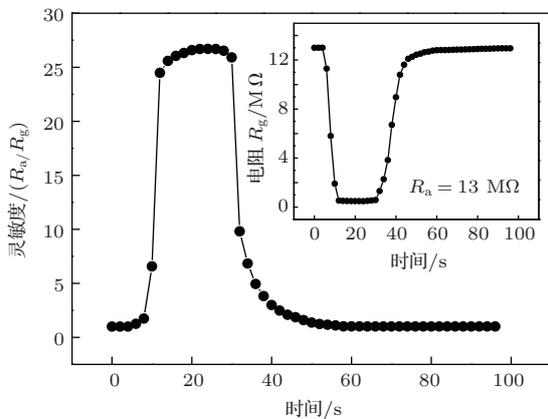


图5 多孔 ZnO 微米球气敏元件对含量为 50 ppm 的丙酮气体的响应恢复

图5是在工作温度为 280 °C 条件下, 该多孔

ZnO 微米球气敏元件对 50 ppm 丙酮气体的响应恢复特性曲线. 从图中可以看出, 当多孔 ZnO 微米球气敏元件进入 50 ppm 丙酮气体中时, 它的灵敏度会快速升高, 并慢慢达到一个平衡状态; 当元件脱离丙酮气体时, 它的灵敏度会很快降低. 当丙酮的浓度为 50 ppm 时, 元件的灵敏度为 26.8, 响应恢复时间分别为 4 s 和 10 s, 基于该元件具有良好的响应恢复特性, 有助于提高气敏元件的实用性.

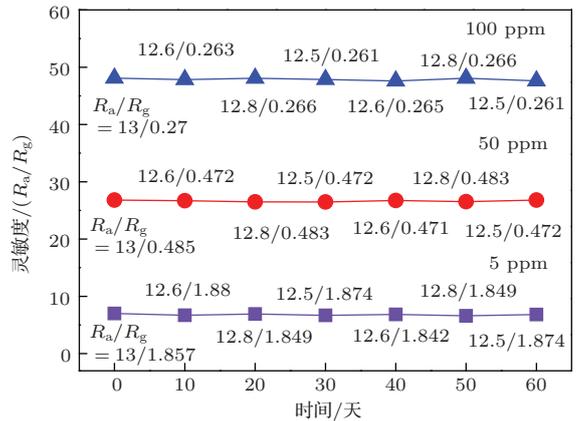


图6 多孔 ZnO 微米球气敏元件对不同浓度丙酮气体的灵敏度随时间变化曲线

为了考察器件的稳定性, 测试了多孔 ZnO 微米球气敏元件在 280 °C 工作条件下对含量分别为 5 ppm, 50 ppm, 100 ppm 的丙酮气体的灵敏度随时间的变化情况, 如图 6 所示. 从图中可以看出, 该元件对同浓度丙酮气体的灵敏度随着时间的变化均没有发生很明显的改变, 因此, 该元件的具有较好的稳定性.

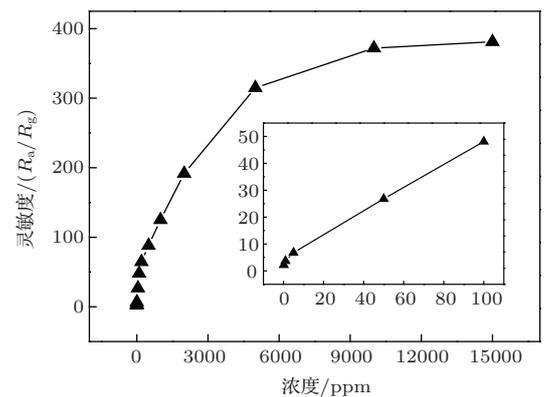


图7 多孔 ZnO 微米球气敏元件的灵敏度与丙酮浓度的关系

图7为基于该多孔 ZnO 微米球的气敏元件在 280 °C 的工作温度条件下对丙酮气体的灵敏度与丙酮气体浓度的关系曲线. 从图中可以看出, 在测试浓度范围内, 元件对丙酮气体的灵敏度随气体

含量的增加而增大,在气体含量为0.2 ppm—100 ppm 范围内,灵敏度与浓度保持了良好的线性关系.当丙酮气体的含量高于100 ppm之后,灵敏度随着浓度的升高而缓慢的变大,并在丙酮含量约为10000 ppm时逐渐达到饱和,此时的灵敏度约为372.值得注意的是,元件对被测气体具有很低的检测极限,对含量为0.2 ppm的丙酮气体的灵敏度约为2,因此可用来检测低浓度的丙酮气体.

选择性可以归功于在金属氧化物表面,不同的气体具有不同的吸附、解吸和反应的能力,传感器检测某种气体时,在不同的工作温度会有不同的响应.因此,同一个传感器在不同的温度可以检测不同种类的气体^[18,19].图8为基于多孔ZnO微米球的气敏元件对几种常见干扰气体的灵敏度,如乙醇、甲苯、甲醛、H₂、丁烷、NH₃.从图8中可以看出元件对H₂、丁烷、NH₃和甲醛基本不敏感,对甲苯的灵敏度较低,对乙醇气体的灵敏度相对较大.本实验中,当工作温度为280 °C,器件对100 ppm丙酮气体的灵敏度是48.1,约为同含量乙醇气体的2.1倍,可知该器件具有良好的选择性.

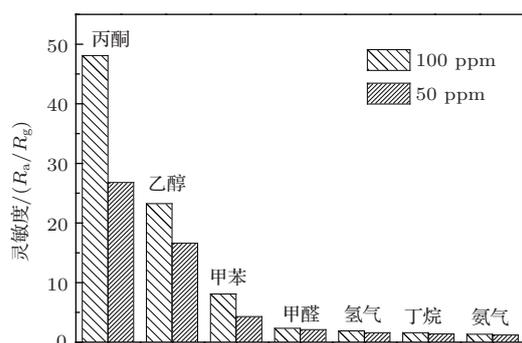
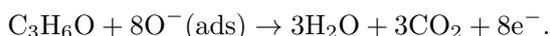


图8 多孔ZnO微米球气敏元件对不同气体的灵敏度

ZnO是众所周知的n型半导体,当多孔ZnO微米球置于空气中时,气敏元件会吸附空气中大量的O₂,在一定温度条件下,这些氧原子会从ZnO导带上获取电子,并以负离子(O₂⁻ O⁻ O²⁻)的形态存在于材料的表面.当元件在较高温度条件下被置于丙酮气体中时,丙酮气体会与材料表面的氧发生如下反应:



反应生成的电子会被释放到ZnO中,材料表面的电子浓度增大,致使材料的电导率增加,电阻减小^[20,21].

本实验中合成的ZnO微米球,表面具有多孔结构,这样就会吸附更多的氧分子与丙酮气体反

应,可以为其提供更多的反应位点,进而提高气敏元件的灵敏度.同时由于表面的多孔结构,还会有有效的缩短其响应恢复时间.

4 结 论

通过简单的水热法,以六亚甲基四胺为表面活性剂,成功制备了表面多孔的氧化锌微米球,并将其制成了旁热式结构的气体传感器,在280 °C的条件下,对50 ppm的丙酮气体的灵敏度约为26.8,对0.2 ppm的丙酮气体的灵敏度约为2.器件响应时间约为4 s,恢复时间约为10 s.具有良好的稳定性与选择性,是一种很有应用前景的气敏材料.

参考文献

- [1] Wang C, Wang F F, Fu X Q, Zhang E D, Xu Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 050701
- [2] Xu S, Yang Y, Wu H Y, Jiang C, Jing L Q, Shi K Y 2013 *Journal of Inorganic Materials* **28** 584 (in Chinese) [徐爽, 杨颖, 郭洪源, 江超, 井立强, 史克英 2013 无机材料学报 **28** 584]
- [3] Wang X B, Cai W P, Liu S W, Wang G Z, Wu Z K, Zhao H J 2013 *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **422** 199
- [4] Zhao X W, Gao X Y, Chen X M, Chen C, Zhao M K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 024202
- [5] Wei Y L, Huang Y F, Wu J H, Wang M, Guo C S, Dong Q, Yin S, Sato Tsugio 2013 *Journal of Hazardous Materials* **248–249** 202
- [6] Chen X M, Wang X X, Gao X Y, Zhao X W, Liu H T, Zhang S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056104 (in Chinese) [陈先梅, 王晓霞, 郜小勇, 赵显伟, 刘红涛, 张飒 2013 物理学报 **62** 056104]
- [7] Zhang H M, Xu C, Sheng P K, Chen Y J, Yu L, Li Q H 2013 *Sensors and Actuators B* **181** 99
- [8] Lv Y Z, Wang L F, Liao X X, Guo L, Li C R 2011 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **39** 1145
- [9] Ibupoto Z H, Jamal N, Khun K, Liu X, Willander M 2013 *Sensors and Actuators B* **182** 104
- [10] Zeng Y, Lou Z, Wang L L, Zou B, Zhang T, Zheng W T, Zou G T 2011 *Sensors and Actuators B* **156** 395
- [11] Wang H T, Wu T 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15095
- [12] Sun Y, N George Ndifor-Angwafor, D Jason Riley, Michael N R Ashfold 2006 *Chemical Physics Letters* **431** 352
- [13] Yu X, Song F, Zhai B, Zheng C T, Wang Y D 2013 *Physica E* **52** 92
- [14] Li X B, Ma S Y, Li F M, Chen Y, Zhang Q Q, Yang X H, Wang C Y 2013 *J. Materials Letters* **100** 119
- [15] You L M, Huo L H, Cheng X L, Zhao H, Gao S 2013 *Electronic Components and Materials* **32** 13 (in Chinese) [由丽梅, 霍丽华, 程晓丽, 赵辉, 高山 2013 电子元件与材料 **32** 13]

- [16] Lim S K, Hwang S H, Chang D, Kim S 2010 *Sensors and Actuators B* **149** 28
- [17] Zhang T, Qi Q, Liu K X, Liu L, Zhang L, Xu B K 2006 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16** 780
- [18] Navale S T, Bandgar D K, Nalage S R, Khuspe G D, Chougule M A, Kolekar Y D, Sen S, Patil V B 2013 *Ceramics International* **39** 6453
- [19] Chi X, Liu C B, Liu L, Li Y, Wang Z J, Bo X Q, Liu L, Su C 2014 *Sensors and Actuators B* **194** 33
- [20] Song P, Wang Q, Yang Z X 2012 *Materials Letters* **86** 168
- [21] Wang D W, Du S S, Zhou X, Wang B, Ma J, Sun P, Sun Y F, Lu G Y 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 7438

Synthesis of porous micro-sphere ZnO and its excellent sensing properties to acetone*

Bo Xiao-Qing¹⁾ Liu Chang-Bai²⁾ Li Hai-Ying¹⁾ Liu Li^{1)†} Guo Xin¹⁾ Liu Zhen¹⁾
Liu Li-Li¹⁾ Su Chang¹⁾

1) (National Laboratory of Superhard Material, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 25 March 2014; revised manuscript received 20 May 2014)

Abstract

Porous micro-spheres of ZnO have been synthesized with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea as the raw materials and hexamine as a surfactant via a hydrothermal method. Structure, morphology, specific surface area, and pore size distribution of ZnO porous micro-sphere are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and micromeritics ASAP 2420 apparatus, respectively. Gas sensors are fabricated from the ZnO porous micro-spheres and their gas-sensing properties are measured. The gas sensitivity of sensor samples at different temperatures to acetone gas is examined. Results show that the sensitivity of ZnO porous micro-spheres sensors to 50 ppm acetone gas is 26.8 at 280 °C, and the response and recovery durations are 4–10 seconds, respectively. Also, the sensor possesses an excellent selectivity for acetone.

Keywords: hydrothermal method, zinc oxide, acetone, gas sensor

PACS: 68.37.Hk, 68.55.-a, 81.16.Pr, 81.16.-c

DOI: 10.7498/aps.63.176803

* Project supported by the Jilin Provincial Science and Technology Department, China (Grant NO. 20140204027GX), and the “Challenge Cup” College Students’ Extracurricular Academic Science and Technology Works, China (Grant No. 450060497053).

† Corresponding author. E-mail: liul99@jlu.edu.cn