

氧化锌一维纳米棒的低温制备及其气敏性能

樊慧庆^{1,2}, 马龙涛^{1,2}, 黄丽梅^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用低温水热法合成了氧化锌(ZnO)一维纳米棒, 通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)研究了其相结构与形貌, 并测试了基于 ZnO 一维纳米棒所制作的传感器的气敏性能. 研究表明, 该气体传感器对体积分数为 500×10^{-6} 的乙醇的检测灵敏度为 35.71, 对乙醇气体的响应和恢复时间分别约为 7 s 和 9 s, 并具有优良气体选择特性, 最后, 结合电子释放理论解释了其气敏机理.

关键词: 氧化锌; 一维纳米结构; 低温合成; 气敏传感器

中图分类号: O621.25; TB383.1 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.012

0 引言

N 型半导体 ZnO 作为敏感材料主要是基于其良好的电子迁移率、化学稳定性和热稳定性, 并已被用来检测各种各样的气体^[1-4], 例如 H_2S 、 CH_3CH_2OH 、 CO 、 O_2 、 NO_2 、 NH_3 等气体. 然而, 基于零维 ZnO 的传感器已经不能满足现代社会对传感器的要求, 即快速、连续和微量检测, 同时, 人们一直在努力追求通过简单易行的合成方法, 来控制材料的形貌、生长方向, 因此, 制备形貌各异 ZnO 纳米结构引起了越来越多人的关注, 一维 ZnO 纳米结构具有结构简单, 它还能提供更多的活性表面而在气敏领域具有很大的应用前景^[5-10]. 众多研究组主要探索了通过添加模板、有机物以及表面活性剂的辅助来合成一维 ZnO 纳米结构, 但是这些有机物会吸附到 ZnO 的表面, 从而减少 ZnO 的表面活性面积, 降低气敏性能. 另一方面, 有机物以及表面活性剂往往价格昂贵, 且实验过程通常复杂繁琐, 对设备要求高. 因此, 探索和开发简单易行、环境友好的一维 ZnO 纳米结构合成技术就显得尤其重要^[11-15].

笔者利用低温水热方法制备出 ZnO 一维纳米棒, 并系统分析了其对气敏性能的影响规律, 证实一维 ZnO 纳米结构气体传感器有着优良的气敏性能.

1 试验方案

1.1 材料制备

将 2 g 醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、1.2 g 六次甲基四胺(HMT)和 0.1 g 溴化十六烷基三甲铵(CTAB)溶解在 35 mL 高纯水中, 磁力搅拌 20 min, 接着把溶液倒入 80 mL 的聚四氟乙烯内衬管中密封, 将内衬管放到马弗炉中 90 °C 下保温 10 h, 随炉自然冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇多次离心洗涤沉淀, 最后在 60 °C 下烘 10 h, 获得 ZnO 纳米棒粉体.

1.2 分析表征

相结构用荷兰菲利普公司的 X'pert 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、Cu 靶 $K\alpha 1$ ($\lambda = 0.154\ 06\ nm$)、测试角度 2θ 从 20°~80°来分析. 形貌用日本电子公司的 JSM-6701F 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, FE-SEM)观察, 用 JEM-3010 型高分辨电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)及选区电子衍射(Selected area electron diffraction, SAED)进行精细结构表征, 采用静态配气法在气敏元件测试系统(HW-30A)上进行气敏性能测试.

收稿日期:2015-12-09; 修订日期:2016-01-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51172187); 高校博士点基金资助项目(20116102130002)

作者简介:樊慧庆(1970—), 男, 陕西神木人, 西北工业大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事功能材料研究, E-mail: hqfan@nwpu.edu.cn.

2 分析与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 所示为采用 X-射线衍射仪对所获得物质进行相结构表征结果. 可从图 1 看出, 所获得样品的衍射峰完全对应着六方晶系纤锌矿 ZnO 的峰, 并且峰强度很高, 说明结晶性能好, 同时也没有其它杂峰出现, 其为纯净 ZnO 纳米粉体.

图 2(a)、(b) 和 (c) 为所得样品 SEM 照片. 可以看出, 制备所得的 ZnO 粉体由纳米棒组成, 且分散均匀, 纳米棒的长度为 500 nm、直径为 50 nm, 且纳米棒为棱柱状. 图 2(d) 给出了 ZnO 纳米

棒的 HRTEM 照片. 清晰的晶格条纹表明: 所得 ZnO 纳米棒是生长良好的晶体, 其晶格条纹测算出的层间距为 0.52 nm, 与纤锌矿型 ZnO 的 (0001) 晶面间距相吻合.

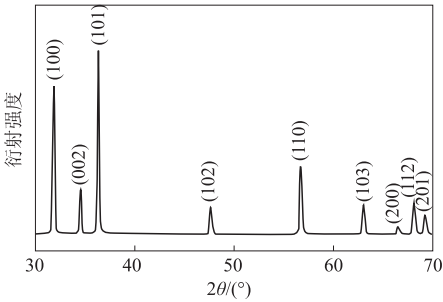


图 1 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of ZnO nanorods

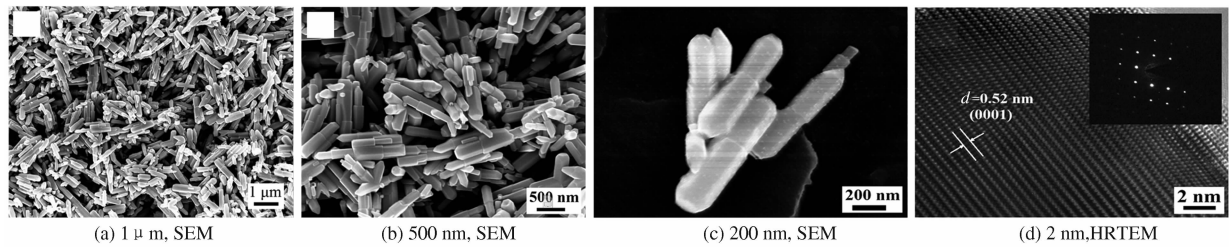


图 2 ZnO 纳米棒的 SEM 和 HRTEM 照片
Fig.2 SEM and HRTEM images of ZnO nanorods

2.2 气敏性能

图 3 所示为 ZnO 纳米棒制作的气敏元件在工作温度为 240 ~ 400 ℃, 对体积分数为 300×10^{-6} 乙醇气体的灵敏度. 从图 3 可以看出, 其对乙醇气体具有较高的检测灵敏度, 当工作温度达 400 ℃ 时, 气敏元件已具有了良好响应-恢复特性, 因此, 暂定 400 ℃ 为本研究的工作温度, 后续测试都基于 400 ℃ 下的测量.

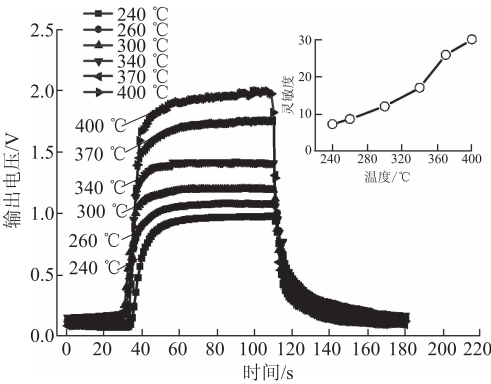


图 3 ZnO 纳米棒气体传感器在不同温度下对体积分数为 300×10^{-6} 乙醇气体的响应-恢复特性曲线.
Fig.3 Temperature dependence of the ZnO gas sensor response to 300×10^{-6} ethanol gas.

对不同体积分数乙醇气体的灵敏度曲线. 可以看出, 其对乙醇气体的有效检测范围很宽, 当乙醇体积分数为 50×10^{-6} 时有很好的响应, 灵敏度值可达 7.37. 此外, 元件的灵敏度随着乙醇体积分数增加而相应地升高, 当乙醇气体的体积分数低于 200×10^{-6} 时, 传感器的灵敏度随着乙醇体积分数的变化基本呈线性变化, 而随着气体体积分数的增加, 传感器的灵敏度变化速率趋于平缓. 当乙醇气体的体积分数达 500×10^{-6} 时, 传感器的灵敏度值为 35.71. 气敏元件对气体的响应-恢复时间也是气敏性能的一个重要性能指标. 从图 4 可知, 该气敏元件对乙醇气体的响应和恢复时间分别约为 7 s 和 9 s.

考虑到实际应用的需要, 我们还考察了 ZnO 纳米棒气敏元件的选择性, 分别测试了其在 400 ℃ 下对体积分数为 300×10^{-6} 的不同气体 (乙醇、甲醇、丙酮、氨水、甲醛和甲苯) 的灵敏度, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, ZnO 纳米棒气敏元件对乙醇气体的灵敏度较其他气体高出很多, 其灵敏度值均在其他气体的 3 倍以上. 通过电子释放理论可解释这一现象, 下面式 (1) ~ (3) 中以乙醇、甲醛以及氢气的典型反应给出电子释放量的不同.

图 4 给出了 ZnO 纳米棒传感器在 400 ℃ 下

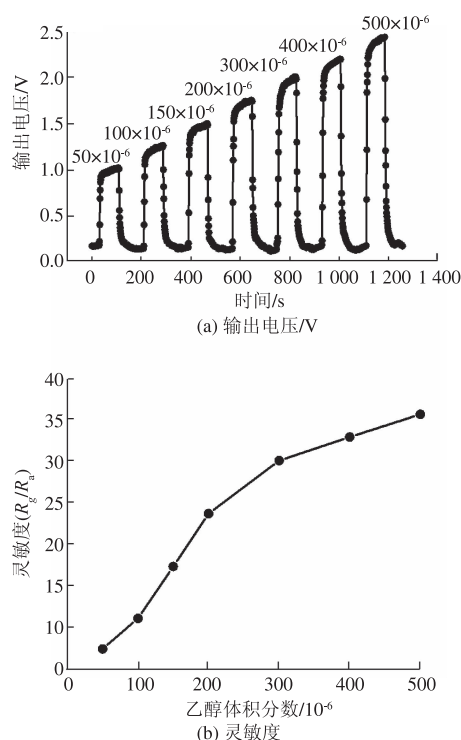
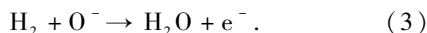
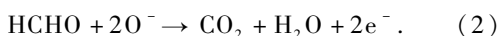
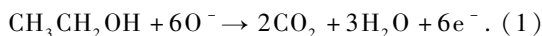


图4 ZnO 纳米棒气体传感器在 400 °C 下对不同体积分数乙醇气体检测时的曲线

Fig.4 Response of the ZnO nanorods sensors exposed to ethanol gas at concentrations ranging from 50×10^{-6} to 500×10^{-6} at 400 °C



根据以上方程可以看出,对于同样浓度被测气体来说,乙醇要释放更多的电子,这就是 ZnO 对乙醇敏感的主要原因。

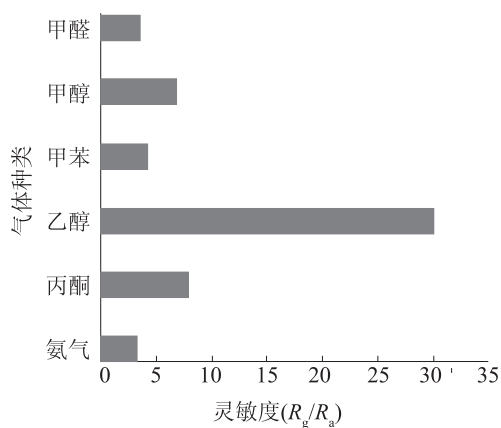


图5 ZnO 纳米棒气体传感器在 400 °C 下对体积分数为 300×10^{-6} 的不同气体检测灵敏度

Fig.5 Selectivity of the ZnO nanorods sensors to different gases with a concentration of 300×10^{-6} at 400 °C.

3 结论

采用低温水热法合成了形貌发育完好六方纤锌矿一维 ZnO 纳米棒,基于一维棒状 ZnO 纳米结构的气体传感器 400 °C 下对体积分数为 500×10^{-6} 的乙醇的灵敏度为 35.71,有着优良的响应-恢复特性和气体选择特性,通过电子释放理论可解释其气敏机理。

参考文献:

- [1] YAMAZOE N, SAKAI G, SHIMANOE K. Oxide semiconductor gas sensors [J]. Catalysis surveys from asia, 2003, 7(1): 63 - 75.
- [2] GERIGINTSCHEW Z, FORSTER H, KOSTIZA J, et al. Two-dimensional numerical simulation of semiconductor gas sensors [J]. Sensors and actuators B, 1995 (1/2): 170 - 173.
- [3] FENG P, XUE X Y, LIU Y G, et al. Achieving fast oxygen response in individual β -Ga₂O₃ nanowires by ultraviolet illumination [J]. Applied physics letters, 2006, 89(11): 112114(1) - (3).
- [4] HALPERIN W P, Quantum size effects in metal particles [J]. Reviews of modern physics, 1986, 58(3): 533 - 606.
- [5] LIN G Y, LIANG G, XU H B, et al. Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure [J]. Journal of the american chemical society, 2002, 124(50): 14864 - 14865.
- [6] ZHANG J, SUN L D, LIAO C S, et al. A simple route towards tubular ZnO [J]. Chemical communications, 2002, 3(3): 262 - 263.
- [7] SONG N, FAN H, TIAN H. PVP assisted in situ synthesis of functionalized graphene/ZnO (FGZnO) nanohybrids with enhanced gas-sensing property [J]. Journal of materials science, 2015, 50(5): 2229 - 2238.
- [8] FANG J, FAN H, TIAN H, et al. Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis [J]. Applied surface science, 2015, 332: 47 - 54.
- [9] TIAN H, FAN H, GUO H, et al. Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors [J]. Sensors and actuators B, 2014, 195: 132 - 139.
- [10] FANG J, FAN H, DONG G. A facile way to synthesize cost-effective ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity [J]. Materials letters, 2014, 120: 147 - 150.

- [11] CAI Y, FAN H. One-step self-assembly economical synthesis of hierarchical ZnO nanocrystals and their gas-sensing properties [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15 (44): 9148 – 9153.
- [12] CAI Y, FAN H. Fast economical synthesis of Fe-doped ZnO hierarchical nanostructures and their high gas-sensing performance [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(36): 7339 – 7345.
- [13] CAI Y, FAN H. Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis [J]. *Colloids and surfaces A: physico-chemical and engineering aspects*, 2013, 436: 787 – 795.
- [14] HUANG L, FAN H. Room-temperature solid state synthesis of ZnO/ α -Fe₂O₃ hierarchical nanostructures and their enhanced gas-sensing properties [J]. *Sensors and actuators B*, 2012, 171/172: 1257 – 1263.
- [15] YAN W, FAN H, ZHAI Y, et al. Low temperature solution-based synthesis of porous flower-like α -Fe₂O₃ superstructures and their excellent gas-sensing properties [J]. *Sensors and actuators B*, 2011, 160 (1): 1372 – 1379.

Low-temperature Synthesis and Gas Sensor Properties of One Dimensional ZnO Nanorods

FAN Huiqing^{1,2}, MA Longtao^{1,2}, HUANG Limei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: One-dimensional rod-like ZnO nanostructures were synthesized by a low-temperature hydrothermal process. The morphological feature and phase was detected by using x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The sensitivity of gas sensors based on the ZnO nanorods can reach 35.71, and cover and recover time can reach up to 7 s and 9 s, respectively, for 500×10^{-6} ethanol. The selectivity of this gas sensor is also very well. In addition, the mechanism of gas sensing was discussed in the theory of electron liberation.

Key words: ZnO; one dimensional nanostructure; low-temperature synthesis; gas-sensing property