

文章编号:1671-6833(2019)06-0038-05

## Pd 掺杂 ZnO 材料的制备及其对 NO<sub>2</sub> 气敏性能研究

曹晨璐, 曹春梅, 郭美圆, 卢启芳, 詹自力, 高 健

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以含 Zn 的金属有机骨架材料作为模板,通过热处理方法制备出颗粒分布相对均匀的 ZnO 纳米材料(颗粒尺寸大小<200 nm),分析比较了该 ZnO 半导体纳米材料及其 Pd 掺杂量质量分数分别为 0.5%、1%和 2%的 Pd<sub>x</sub>%/ZnO( $x=0.5, 1.0, 2.0$ )纳米材料对 NO<sub>2</sub> 气体的传感性能.研究表明,贵金属 Pd 的引入及 ZnO 载体颗粒度的降低均有利于提高 Pd/ZnO 纳米材料对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度和选择性;Pd<sub>1%</sub>/ZnO 纳米材料对体积分数为 25×10<sup>-6</sup> NO<sub>2</sub> 的灵敏度值为 46.6,高于纯 ZnO、Pd<sub>0.5%</sub>/ZnO 和 Pd<sub>2%</sub>/ZnO 对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度值,其最佳工作温度为 235 ℃,且当 NO<sub>2</sub> 体积分数降至 5×10<sup>-6</sup>时,该样品仍对 NO<sub>2</sub> 具有较好响应.

**关键词:** Pd/ZnO; 金属有机骨架; NO<sub>2</sub>; 气体传感器; 气敏性

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.012

### 0 引言

金属氧化物半导体气体传感器因其具有体积小、成本低、监测灵敏等特点,而被作为气敏传感材料用于 NO<sub>2</sub> 气体的监测和传感性能研究<sup>[1]</sup>.常用的金属氧化物主要包括 ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等.作为一种重要的 n 型半导体气敏材料<sup>[2-4]</sup>,ZnO 具有良好的电子迁移率、化学稳定性和热稳定性等特点<sup>[5]</sup>,使其在化学传感器、光催化、太阳能电池和超级电容器等领域均有广泛应用<sup>[6]</sup>.

Rai 等<sup>[1]</sup>制备出一种在常温下对 NO<sub>2</sub> 气体的响应值明显高于 CO、乙醇和乙醛的花状形貌 ZnO,并阐释了其传感机理.Li 等<sup>[7]</sup>以合成的 ZnO 纳米线为敏感材料,金属单壁碳纳米管为电极,开发出一种新型室温电阻式 NO<sub>2</sub> 气体传感器,与传统 ZnO/Au 传感器相比,ZnO/m-SWCNT 传感器对 NO<sub>2</sub> 的传感响应更好.Zhao 等<sup>[8]</sup>制备出纳米线结构的二硫化钼/氧化锌复合材料,发现其对 NO<sub>2</sub> 气体具有较好的气敏性能.

除了改变 ZnO 气敏材料的形貌及结构可提高气敏性能之外,采用贵金属(Pd,Ag,Pt 或 Au)/ZnO 形式的纳米复合材料也是一种提高 ZnO 材料传感性能的常见策略<sup>[9-12]</sup>.

此外,金属有机骨架材料(MOFs)作为一种新型多孔材料,因其所具有独特的孔/笼结构而受到研究者极大关注.该类材料的特点在于金属原子主要通过有机配体的化学键合,使得金属原子与配体按照一定规律规整排列,实现金属原子在材料结构中的均匀排布<sup>[13]</sup>.

利用金属氧化物 ZnO 和金属有机骨架材料各自所具有的优势,笔者合成出一种含 Zn 的金属有机骨架材料并以其作为前驱体,通过热处理方法制备出颗粒分布相对均匀的 ZnO 材料(颗粒尺寸大小<200 nm),并以其作为载体分别获得金属 Pd 不同掺杂量的 Pd<sub>x</sub>%/ZnO( $x=0.5, 1.0, 2.0$ )纳米复合材料,研究该金属氧化物复合材料对 NO<sub>2</sub> 气体的气敏响应性能并探讨其可能的传感过程.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌(AR,沪试),二甲基咪唑(AR,麦克林),甲醇(AR,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(AR,天津市凯通化学试剂有限公司),蒸馏水.

采用德国 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, CuKα 辐射,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ,

收稿日期:2018-12-20;修订日期:2019-02-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21808211);河南省自然科学基金项目(162300410256)

通信作者:高健(1980—),男,辽宁辽阳人,郑州大学讲师,博士,主要从事新型气敏材料制备、开发及其动态原位传感过程研究,E-mail:gaojian@zzu.edu.cn.

40 kV, 40 mA)测定产品的结构与物相,扫描速度 12°/min,扫描范围为 20°~80°.

采用美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜及 Talos F200 s 型透射电子显微镜 (TEM, 200 kV) 观察产物的形貌与尺寸.使用河南汉威电子股份有限公司生产的气敏测试系统进行气敏性能测试.

1.2 ZnO 载体的制备

称取 6.5 g 二甲基咪唑,置于容积为 100 mL 的烧杯中,加入 40 mL 无水甲醇,充分搅拌,使二甲基咪唑溶解.称取 3.0 g Zn (NO<sub>3</sub>) · 6H<sub>2</sub>O,置于容积为 100 mL 的烧杯中,加入 40 mL 无水甲醇,充分搅拌,使 Zn (NO<sub>3</sub>) · 6H<sub>2</sub>O 溶解.将溶解完的上述两种溶液混合继续搅拌 8 h,用无水甲醇作为洗涤液进行离心洗涤,然后在 80 °C 下真空干燥 7 h,700 °C 煅烧 6 h,得到白色粉末 ZnO<sup>[13]</sup>.

1.3 Pd<sub>x</sub>%/ZnO 材料的制备

取 200 mg ZnO 于适量乙醇的烧杯中,按金属 Pd 质量分数分别为 0.5%、1%、2% 的含量称取相当量的 PdCl<sub>2</sub> 并加入到该烧杯中,超声 1 h 后离心干燥,400 °C 煅烧 4 h,升温速率 2 °C/min,分别得到 Pd<sub>0.5</sub>%/ZnO、Pd<sub>1</sub>%/ZnO 和 Pd<sub>2</sub>%/ZnO 样品.

1.4 气体传感器的制备及性能测试

制备旁热式气敏元件,一般步骤为:ZnO 材料粉末经研磨制成浆状物并将该材料均匀涂覆到带有 Pt 线圈的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管上,60 °C 干燥 12 h,接着在 400 °C 条件下煅烧 2 h.之后,在陶瓷管中插入 Ni-Cr 加热丝,以控制器件工作温度.气敏元件经老化后,即可进行气敏测试.采用静态配气法,在测试软件为 HW-30 A (河南炜盛) 的测试装置上进行测试.半导体传感器的灵敏度  $S$  是表征由目标气体浓度变化所引起的器件电阻变化程度的物理量.定义元件的灵敏度为  $S = R_a/R_g$  (或  $R_g/R_a$ ),  $R_a$  与  $R_g$  分别为元件在空气和被测气体中的电阻.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为以金属有机骨架材料为模板经热处理得到的金属氧化物 ZnO 的 XRD 谱图.从图 1 可以看出,样品的衍射峰分别对应于金属氧化物 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201) 晶面且其对应的衍射角分别为 31.7°、34.5°、36.3°、47.6°、56.6°、62.9°、66.4°、68.0°、69.1°,经与标准卡片 (PDF # 36-

1451) 对照可确定,所得到是具有六方纤锌矿结构的金属氧化物 ZnO.

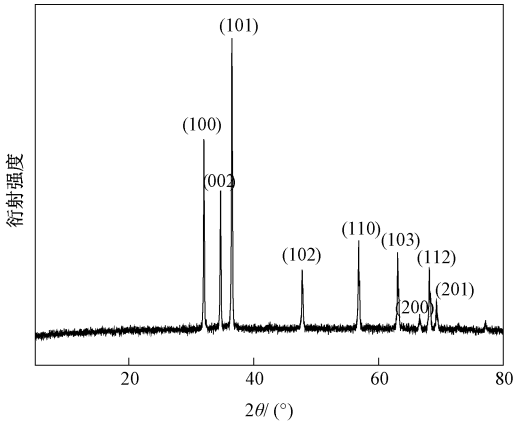


图 1 以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD pattern of the ZnO using metal-organic framework material as precursor

图 2 为以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 SEM 图 (a) 及 Pd<sub>1</sub>%/ZnO 的 TEM 图 (b).从图 2 可以看出,ZnO 颗粒分布相对较为均匀,其颗粒尺寸大小 < 200 nm.

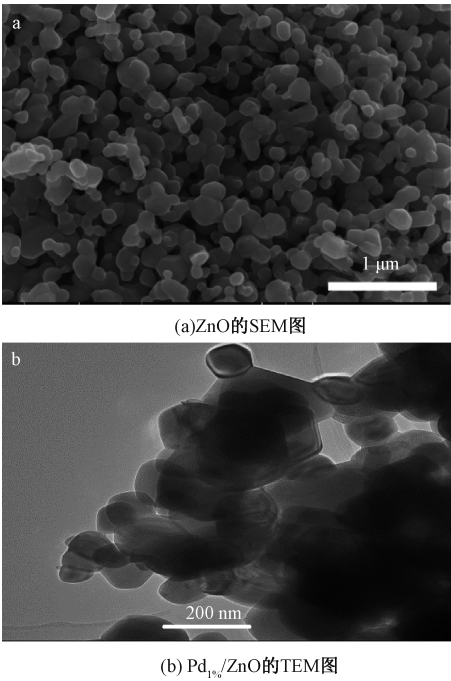


图 2 以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 SEM 图和 Pd<sub>1</sub>%/ZnO 的 TEM 图  
Fig.2 SEM pattern of the ZnO synthesized with metal-organic framework precursor and TEM pattern of Pd<sub>1</sub>%/ZnO

图 3 为以金属有机骨架材料为模板合成的 Pd<sub>1</sub>%/ZnO 的 TEM 图片.从图 3 可以看出,贵金属 Pd 在 ZnO 表面分布相对均匀.

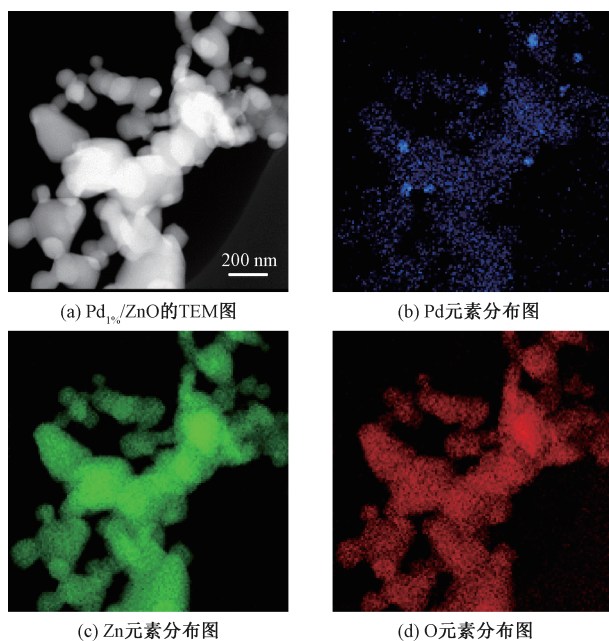


图3 以金属有机骨架材料为模板合成  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  的 TEM 图 (a) 及元素分布图 (b)、(c)、(d)

Fig.3 (a) TEM spectroscopy pattern of the  $\text{ZnO}$  synthesized with metal-organic framework precursor and Element distribution pattern of  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  (b)、(c)、(d)

图4为以金属有机骨架材料为模板合成的  $\text{ZnO}$  及  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  的拉曼谱图.由图4可知,相比于  $\text{ZnO}$  拉曼谱图,  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  样品在  $650\text{ cm}^{-1}$  处有 Pd 的谱峰出现,这说明 Pd 金属原子已被成功负载到  $\text{ZnO}$  载体表面.

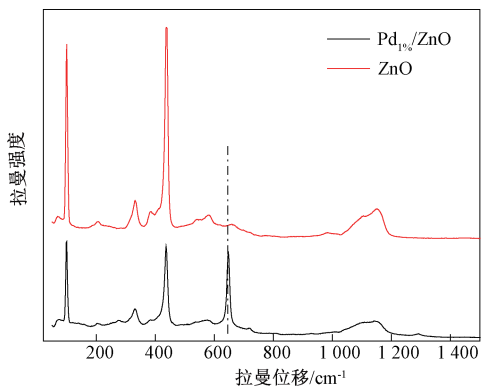


图4 以金属有机骨架材料为模板合成  $\text{ZnO}$  及  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  的拉曼谱图

Fig.4 Raman spectroscopy pattern of the  $\text{ZnO}$  synthesized with metal-organic framework precursor and  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$

## 2.2 气敏性能分析

图5为以金属有机骨架材料为模板合成的  $\text{ZnO}$  及金属 Pd 不同掺杂量的  $\text{ZnO}$  纳米材料在不同工作温度下对体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$   $\text{NO}_2$  的气敏性能.研究结果表明,载体  $\text{ZnO}$  本身对体积分

为  $2.5 \times 10^{-5}$  的  $\text{NO}_2$  气体具有响应,且随工作温度升高,载体  $\text{ZnO}$  对  $\text{NO}_2$  气体的灵敏度呈先增加后降低的趋势.工作温度为  $235\text{ }^\circ\text{C}$  时,载体  $\text{ZnO}$  对  $\text{NO}_2$  的灵敏度最高为 34.4.与  $\text{ZnO}$  相比较而言,  $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$  对体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$   $\text{NO}_2$  气体灵敏度明显提高,且随工作温度升高也呈先增加再降低的气体响应趋势.金属 Pd 的引入可明显提升  $\text{ZnO}$  复合材料对  $\text{NO}_2$  气体的响应,且当金属 Pd 掺杂量为 1% 时,该金属氧化物复合材料对  $\text{NO}_2$  具有更好气敏性能.  $235\text{ }^\circ\text{C}$  时,其灵敏度为 46.6,高于  $\text{Pd}_{0.5\%}/\text{ZnO}$  和  $\text{Pd}_{2\%}/\text{ZnO}$  纳米复合材料对  $\text{NO}_2$  的气敏响应.

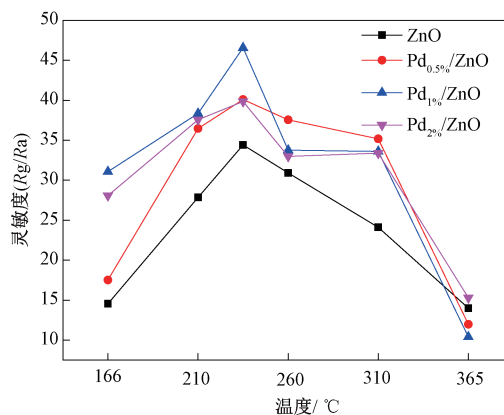


图5 以金属有机骨架材料为模板合成的  $\text{ZnO}$  及  $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$  材料在不同工作温度下对体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$   $\text{NO}_2$  气体的最佳工作温度曲线

Fig.5 The optimum working temperature curves of  $\text{ZnO}$  materials synthesized by metal organic framework as template and  $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$  to volume fraction  $2.5 \times 10^{-5}$  nitrogen dioxide vapor

其原因可能是随着金属 Pd 掺杂量逐渐增加,  $\text{ZnO}$  表面的氧空位及活性位点相应增多,促使  $\text{NO}_2$  气体分子在  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  表面的吸附-脱附过程加快,提高了  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  复合材料对  $\text{NO}_2$  气体的气敏响应性能.而当金属 Pd 掺杂量进一步增加到 2% 时,因金属 Pd 颗粒相互间可能发生的团聚现象,使得其在载体  $\text{ZnO}$  表面会以更大尺寸的金属簇形式存在,导致活性位点相对减少且响应程度出现降低.

图6为以金属有机骨架材料为模板合成的  $\text{ZnO}$  载体及  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  对不同浓度  $\text{NO}_2$  的响应-恢复曲线.结果表明,在工作温度  $235\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{ZnO}$  载体及  $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$  对体积分数为  $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$  范围内的  $\text{NO}_2$  气体均有气敏传感性能,且当  $\text{NO}_2$  气体浓度达到  $50 \times 10^{-6}$  时,样品对  $\text{NO}_2$  气体的响应-恢复时间小于 5 s.

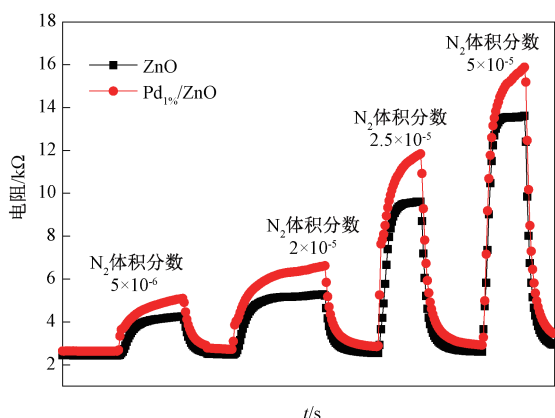


图6 以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd<sub>1%</sub>/ZnO 对不同体积分数 NO<sub>2</sub> 的响应-恢复曲线

Fig.6 Response and recovery curves of different concentrations of NO<sub>2</sub> in ZnO synthesized by metal organic framework precursor and Pd<sub>1%</sub>/ZnO

图7为以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd<sub>1%</sub>/ZnO 在工作温度(235 ℃)下对不同组分气体的气敏选择性能.测试结果表明,载体 ZnO 及 Pd<sub>1%</sub>/ZnO 复合材料虽对乙醇、丙酮、乙醚均有气敏响应但其灵敏度很低.其中,载体 ZnO 对乙醇、丙酮和乙醚的灵敏度值分别仅为 2.1、2.0 和 1.3,但对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度却为 34.4,说明载体 ZnO 对 NO<sub>2</sub> 气体具有较高单一选择性.而对于 Pd<sub>1%</sub>/ZnO 来说,虽该复合材料也表现出类似载体 ZnO 对 NO<sub>2</sub> 气体的单一选择性,但由于金属 Pd 的引入使其对 NO<sub>2</sub> 气体的气敏程度提升,灵敏度值有明显增加并达到 46.6,对 NO<sub>2</sub> 气体具有更好的气敏响应性能.

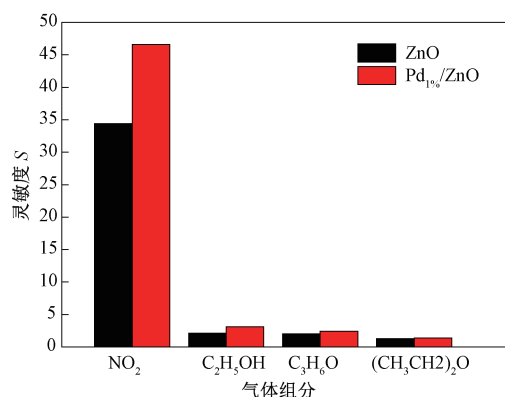


图7 以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd<sub>1%</sub>/ZnO 对不同组分气体的气敏选择性

Fig.7 Gas-sensing selectivity of ZnO Synthesized by metal organic framework precursor and Pd<sub>1%</sub>/ZnO

### 2.3 气敏机理分析

对 ZnO 气体传感器而言,气体分子与 ZnO 表面相互作用会引起电变化,且电变化以电压/电

流/电阻形式可反映出被测气体的浓度变化.当 ZnO 暴露在空气中,空气中的氧分子吸附在材料表面,成为化学吸附氧 ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ),从而形成一个空间电荷层,ZnO 气敏元件则表现为电阻上升.当氧化性气体 NO<sub>2</sub> 吸附在 ZnO 表面,会与 ZnO 表面的吸附氧反应或直接吸附在 ZnO 表面并形成  $NO_2^-$ ,在氧空位缺陷表面的 NO<sub>2</sub> 很容易发生解离吸附,生成 O 和 NO,最终导致材料电阻增加.ZnO 的传感特性取决于温度且响应随温度升高而增加.这是因为,ZnO 表面电子数目会随温度升高而增加,促使氧和 NO<sub>2</sub> 分子捕获 ZnO 表面的电子,导致电阻增大,灵敏度值提升.但当工作温度进一步升高(>235 ℃),灵敏度却呈下降趋势,其原因在于可吸附 NO<sub>2</sub> 的活性位数量减少<sup>[1]</sup>.

Pd 的引入可明显提高 Pd/ZnO 纳米材料对 NO<sub>2</sub> 的气敏性能,我们认为其原因在于:金属 Pd 具有促进氧的吸附和脱附能力,可促进 NO<sub>2</sub> 气体分子在 Pd/ZnO 颗粒表面发生电子转移,引起颗粒表面阻值变化.此外,金属 Pd 与半导体金属氧化物 ZnO 之间存在的电子效应,也使得金属 Pd 的引入有利于耗尽层宽度进一步增加,从而提高了 Pd/ZnO 复合材料对 NO<sub>2</sub> 的气敏响应程度.

### 3 结论

(1)以含 Zn 的金属有机骨架材料为模板,通过热处理方法制备出颗粒尺寸大小分布相对均匀的 ZnO 材料(颗粒尺寸大小<200 nm).

(2)金属 Pd 的引入可明显提高 Pd/ZnO 复合材料对 NO<sub>2</sub> 的气敏响应性能.Pd<sub>1%</sub>/ZnO 纳米材料对体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$  NO<sub>2</sub> 的灵敏度值为 46.6,高于纯 ZnO、Pd<sub>0.5%</sub>/ZnO 和 Pd<sub>2%</sub>/ZnO 对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度值.

(3)在最佳工作温度(235 ℃)条件下,当 NO<sub>2</sub> 体积分数降至  $5 \times 10^{-6}$  时,Pd<sub>1%</sub>/ZnO 纳米复合材料对 NO<sub>2</sub> 仍可表现出不错的气敏响应性能.

### 参考文献:

- [1] RAI P, RAJ S, KO K J, et al. Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2013, 178: 107-112.
- [2] ZHANG J, WANG S R, WANG Y, et al. ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2009, 139:411-417.
- [3] 孟占昆,潘国峰,侯庆忠,等.基 Al 掺杂 ZnO 的丙酮

- 气敏传感器以及紫外光激发对其气敏性能的影响[J]. 传感技术学报, 2016, 29(6): 797-801.
- [4] LIU C, WANG B Q, LIU T, et al. Facile synthesis and gas sensing properties of the flower-like NiO-decorated ZnO microstructures[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 235:294-301.
- [5] 樊慧庆, 马龙涛, 黄丽梅, 等. 氧化锌一维纳米棒的低温制备及其气敏性能[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(3): 52-55.
- [6] ZHANG J, WANG S R, WU S H, et al. Hierarchically porous ZnO architectures for gas sensor application[J]. Crystal growth & design, 2009, 9(8): 3532-3537.
- [7] LI X, WANG J, XIE D, et al. Enhanced p-type NO<sub>2</sub>-sensing properties of ZnO nanowires utilizing CNTs electrode[J]. Materials letters, 2017, 206:18-21.
- [8] ZHAO S F, WANG G J, LIAO J C, et al. Vertically aligned MoS<sub>2</sub>/ZnO nanowires nanostructures with highly enhanced NO<sub>2</sub> sensing activities[J]. Applied surface science, 2018, 456:808-816.
- [9] WANG Z H, TIAN Z W, HAN D M, et al. Highly sensitive and selective ethanol sensor fabricated with in-doped 3DOM ZnO[J]. ACS appl mater interfaces, 2016, 8(8):5466-5474.
- [10] YAS A H, AHMAD U, AHMED A I, et al. Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles[J]. Ceramics international, 2017, 43(9): 6765-6770.
- [11] WEI N, CUI H Z, WANG X Z, et al. Hierarchical assembly of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on ZnO hollow nanotubes using carbon fibers as templates: Enhanced photocatalytic and gas-sensing properties[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 498:263-270.
- [12] LUO Y, ZHANG C, ZHENG B, et al. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: a review[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42:20386-20397.
- [13] YIN Y Z, HU B, LI X L, et al. Pd@ zeolitic imidazolate framework-8 derived PdZn alloy catalysts for efficient hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. Applied catalysis B: environmental, 2018, 234:143-152.

## Synthesis, Characterization and Nitrogen Dioxide Gas Sensing Applications of Pd Doped ZnO Material

CAO Chenlu, CAO Chunmei, GUO Meiyuan, LU Qifang, ZHAN Zili, GAO Jian

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Nano-sized ZnO materials were prepared using the porous structure of metal-organic frameworks (MOFs) material as the precursor, and the sensing performance of this ZnO-based semiconductor nano-material with different ratios 0.5%、1%、2% of Pd ( $\text{Pd}_x/\text{ZnO}$ ,  $x=0.5, 1.0, 2.0$ ) for the different concentrations of NO<sub>2</sub> gas was studied. The sensitivity value of Pd<sub>1%</sub>/ZnO nanomaterials to volume fraction  $2.5 \times 10^{-5}$  volume fraction NO<sub>2</sub> was 46.6 higher than that of pure ZnO, Pd<sub>0.5%</sub>/ZnO and Pd<sub>2%</sub>/ZnO for NO<sub>2</sub>. The optimum operating temperature was 235 °C, and when the NO<sub>2</sub> concentration was reduced to volume fraction  $5 \times 10^{-6}$ , the sample still could have gas sensing performance.

**Key words:** Pd/ZnO; metal-organic framework; nitrogen dioxide; gas sensor; gas sensibility