

文章编号:1671-6833(2012)06-0104-03

多孔 ZnO 纳米片的制备及气敏性能研究

巩飞龙, 张永辉, 肖元化, 卢灵珍, 张爱勤, 李 峰

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 通过溶剂热方法大量得到具有二维片状结构的前驱物后, 再经煅烧处理成功制备出了多孔 ZnO 纳米片. 用 XRD、FESEM、TEM 等手段对材料的结构和形貌进行了表征, 并系统研究了材料的气敏性能. 结果表明, 多孔 ZnO 纳米片为单晶结构, 制备的气敏元件对丙酮气体具有较高的灵敏度和选择性. 制备出的多孔 ZnO 纳米片是制备丙酮传感器的理想材料, 所制备的气敏元件具有良好的响应恢复特性.

关键词: ZnO; 多孔; 纳米片; 气敏性能

中图分类号: O614.24 + 1; O611.62 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.06.025

0 引言

ZnO 作为重要的半导体氧化物之一, 室温下禁带宽度为 3.37 eV 并具有较高的激子束缚能(60 meV), 在光电子学、传感器、场发射、发光二极管、光催化、纳米发电机等方面都有巨大的应用潜力^[1]. 灵敏度高、检测限低、选择性高、响应与恢复时间短、稳定性好、成本低廉、体积小便于携带等优点, 使得 ZnO 在气体传感器研究领域中占有重要的位置^[2-3]. 材料的性能依赖于尺寸、组成、结构和形状, 人们一直致力于研究采用各种合成方法以得到形貌各异、性能优良的 ZnO 纳米材料^[4-6].

笔者采用溶剂热法制备前驱物, 对前驱物进行煅烧得到了多孔单晶 ZnO 纳米片, 并将多孔单晶 ZnO 纳米片制成旁热式气敏元件, 对材料的气敏特性进行了测试研究, 结果表明其对丙酮气体的灵敏度优于最近相关文献报道 ZnO 纳米片的气敏性能^[7-8].

1 实验部分

1.1 实验原料

乙酸锌, 尿素, 乙二醇, 无水乙醇等, 实验所用的化学试剂均为分析纯级, 生产厂商均为天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 材料的制备

多孔 ZnO 纳米片的制备参考 Cai 等人的制备

过程^[8]. 具体制备过程: 由乙二醇和去离子水组成 40 mL 混合溶液(体积比 1:1), 将 2 mmol 的乙酸锌和 4 mmol 的尿素溶入混合溶液中, 搅拌溶解后, 转入聚四氟乙烯反应釜中, 140 ℃ 反应 20 h. 待反应釜自然冷却至室温, 离心分离, 分别用去离子水和无水乙醇各洗涤数次, 70 ℃ 烘干, 得到白色固体粉末. 将该固体粉末于高温炉中 400 ℃ 煅烧 2 h 即得到白色的多孔 ZnO 纳米片.

1.3 材料的表征

采用德国 Bruck D8 型 X 射线衍射仪对样品成分进行分析, Cu K α 作为辐射源, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. 采用高解析热场发射扫描电子显微镜 JSM-7001F 和 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜对材料进行形貌观察和分析.

1.4 气敏元件的制备及气敏性能测试

制备旁热式气敏元件, 采用静态配气法在 HW-30A 汉威气敏测试装置上进行性能测试, 测试气体包括乙醇、丙酮、甲醇、苯、氯苯、乙腈等. R_a 表示气敏元件在空气中的电阻值, R_g 表示气敏元件在测试气体中的电阻值, 灵敏度 $S = R_g/R_a$.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 中 a 和 b 分别为前驱物和前驱物经 400 ℃ 煅烧 2 h 后得到的产物的 XRD 图. 从图中可以看出, 前驱物的所有衍射峰位置与水锌矿 Zn_5

收稿日期: 2012-05-20; 修订日期: 2012-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21071130, 21141005); 郑州市科技攻关资助项目(112102210239)

通信作者: 李峰(1963-), 男, 河南信阳人, 郑州轻工业学院教授, 博士, 博士生导师, 主要从事纳米材料及微纳器件加工方面的研究, E-mail: lifeng696@yahoo.com.

(CO_3)₂(OH)₆ 相吻合 (JCPDS Card, No. 19-1458). 煅烧后的产物的衍射峰位置与六方晶系纤锌矿结构 ZnO 的标准图谱一致 (JCPDS, No. 79-2205). 衍射图谱中未出现其它杂质的衍射峰, 说明样品纯度较高. 衍射峰的峰形较尖锐, 说明得到的 ZnO 产物的结晶度良好. 由此可以看出, 前驱物 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 经煅烧之后, 全部转换成了具有六方纤锌矿结构的 ZnO.

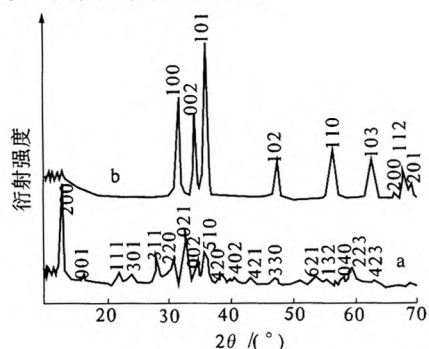


图1 (a)前驱物 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的 XRD 图

(b) ZnO 粉末的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of (a) the precursor hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ and (b) the porous ZnO nanosheets

2.2 FESEM 和 TEM 分析

图2为前驱物以及煅烧后产物的 FESEM 图. 由图2(a)可以看出, 前驱物由大量的二维片状结构材料组成, 而且表面比较光滑. 400 °C 煅烧 2 h 后 ZnO 产物(图2b)的形状与前驱物相比未发生大的变化, 仍然呈片状结构, 但从图可以看出, 片状结构上出现了大量直径不均匀的小孔, 可能是煅烧过程中形成的. 图2(c)为多孔 ZnO 纳米片的 TEM 图, 可以看到片状结构上分布着不均匀的小孔, 与扫描电镜观察到的结果相一致.

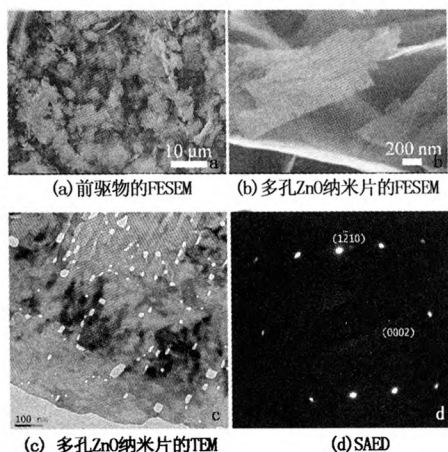


图2 前驱物以及煅烧后产物的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM of precursor and combustion

图2(d)为选区电子衍射图, 表明该 ZnO 材

料为单晶结构.

2.3 气敏性能分析

图3为多孔 ZnO 纳米片制备的气敏元件在不同的工作温度下分别对 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的乙醇和丙酮气体的灵敏度曲线. 由图可以看出, 随着温度升高, 气敏元件的灵敏度也逐渐增加, 达到最大值后, 随温度的上升反而下降, 灵敏度最大处的温度值即最佳工作温度. 多孔 ZnO 纳米片制备的气敏元件对乙醇和丙酮气体的最佳工作温度均为 420 °C, 灵敏度分别为 21 和 37.5. 在各个工作温度下气敏元件对丙酮的灵敏度均大于对乙醇气体的灵敏度. 气敏元件在最佳工作温度下, 对乙醇、丙酮、氯苯、甲苯等还原性气体的灵敏度如图4所示. 由图4可以看出, 气敏元件对丙酮气体的灵敏度最高, 其次是乙醇气体, 对其它几种气体的敏感性能较低, 说明多孔 ZnO 纳米片制备的气敏元件对丙酮气体具有良好的选择性.

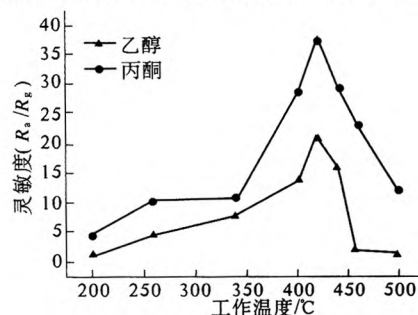


图3 气敏元件对乙醇和丙酮气体 (100×10^{-6}) 的灵敏度 - 工作温度曲线

Fig. 3 Gas response versus operating temperature of porous ZnO nanosheets sensor to 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ethanol and acetone.

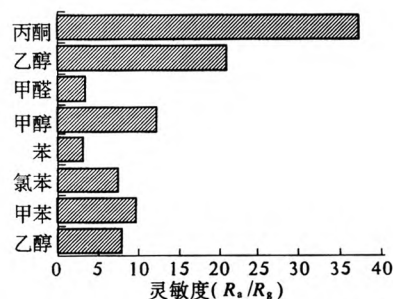


图4 气敏元件对不同气体的灵敏度

Fig. 4 Responses of the porous ZnO nanosheets to various gases (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$).

图5为多孔 ZnO 纳米片制备的气敏元件在 420 °C 对不同浓度的丙酮气体的响应-恢复曲线. 灵敏度是考察气敏元件性能的重要指标之一, 由图可以看出, 气敏元件的灵敏度随着气体浓度的增加而增加, 对 10, 50, 100, 200, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 丙酮气体的灵敏度分别为 9.8, 26.8, 37.5, 46.5,

78.1. 对各个浓度的气体的响应时间分别为 6, 7, 8, 9, 11 s, 恢复时间也都较短, 均不超过 15 s. 可见制备出的多孔 ZnO 纳米片对丙酮气体具有良好的响应恢复特性. 由此可见, 多孔 ZnO 纳米片是制备高灵敏度和快速响应的丙酮气敏器件的理想材料, 具有较大的实际应用价值.

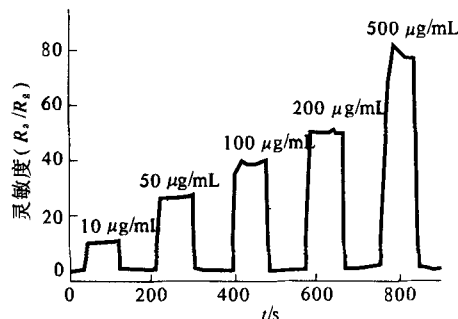


图5 气敏元件对不同浓度的丙酮气体的响应—恢复曲线

Fig. 5 Typical response curve of ZnO sensors exposed to acetone at concentrations ranging from 10 to 500 ppm.

ZnO 气敏元件属于表面电阻控制型, 笔者制备的多孔 ZnO 纳米片, 由于其自身特殊的结构, 具有很大的比表面积并且有利于气体自由扩散到材料内部与其内表面发生反应, 表明 ZnO 材料的气敏特性与表面的吸附氧数量有一定的关系.

3 结论

采用溶剂热法大量制备出了二维片状结构的前驱物, 前驱物经煅烧处理后得到了多孔单晶 ZnO 纳米片; 制备的气敏元件对丙酮气体具有较高的灵敏度和选择性. 多孔的 ZnO 纳米片是制备丙酮传感器的理想材料, 具有良好的响应恢复特性.

参考文献:

[1] WANG Zhong-li. Splendid one-dimensional nanostruc-

tures of zinc oxide: A new nanomaterial Family for nanotechnology[J]. ACS NANO, 2008, 2(10): 1987 - 1992.

[2] QI Qi, ZHANG Tong, LIU Li, et al. Selective acetone sensor based on dumbbell-like ZnO with rapid response and recovery[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 134(1): 166 - 170.

[3] WANG Yu-xin, LI Xin-yong, WANG Ning, et al. Controllable synthesis of ZnO nano owers and their morphology-dependent photocatalytic activities [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(3): 727 - 732.

[4] CHU De-wei, MASUDA Y, OHJI T, et al. Facile synthesis, characterization of ZnO nanotubes and nanoflow-ers in an aqueous solution[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(3): 887 - 893.

[5] HUANG Jia-rui, WU You-jie, GUA Chi-ping, et al. Fabrication and gas-sensing properties of hierarchically porous ZnO architectures [J]. Sensors and Actuators B, 2011, 155(1): 126 - 133.

[6] LI Jin, FAN Hui-qing, JIA Xiao-hua. Multilayered ZnO Nanosheets with 3D Porous Architectures: Synthesis and Gas Sensing Application [J]. Journal of Physics Chemical C, 2010, 114(35): 14684 - 14691.

[7] FAN Hui-qing, JIA Xiao - hua, Selective detection of acetone and gasoline by temperature modulation in zinc oxide nanosheets sensors [J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 688 - 692.

[8] WANG Xian-biao, CAI Wei - ping, LIN Yong - xing, et al. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental re-mediation [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(39): 8582 - 8590.

Porous ZnO Nanosheets: Fabrication and Gas-sensing Properties

GONG Fei-long, ZHANG Yong-hui, XIAO Yuan-hua, LU Ling-zhen, ZHANG Ai-qin, LI Feng*

(College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Porous ZnO nanosheets were synthesized on a large scale by calcination of two dimension sheet-like precursors prepared through a very simple solvothermal procedure. The morphology, structure and composition of the as-synthesized samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscope (TEM) respectively. It was found that the sample is single crystal. The chemical sensors made with porous ZnO nanosheets exhibit high sensitivity and selectivity for detecting acetone. The porous ZnO nanosheets are excellent candidate for acetone sensors.

Key words: ZnO; porous; nanosheet; gas sensor