

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.05.009

三维结构 ZnO 基乙醇气敏材料的制备及改性

于慧敏, 王 硕, 李祺炜, 李建中

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以尿素为沉淀剂, 基于溶剂热法制备出具有特殊三维结构的纳米 ZnO, 并通过改变 Ag 的掺杂量制备乙醇气敏材料. 利用 XRD 和 SEM 对所得产物的晶体结构及微观形貌进行表征, 采用静态配气法对制得的气敏元件进行性能检测. 实验结果表明: 与纯 3D-ZnO 相比, 掺杂 Ag 可以有效地改善三维 ZnO 材料对乙醇气体的气敏性能. 且当 Ag 掺杂质量分数为 1.5% 时, 气敏元件对体积分数 0.1% 乙醇气体的响应值达 31.61, 工作温度由 350 °C 降至 200 °C, 同时响应/恢复时间缩短至 10 s/10 s 且乙醇选择性提高.

关键词: ZnO; 乙醇气敏材料; 掺杂; 三维结构; 溶剂热法

中图分类号: TP 212.2; O 649.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)05-0653-06

Preparation and Modification of Three-Dimensional ZnO-Based Ethanol Gas Sensitive Materials

YU Hui-min, WANG Shuo, LI Qi-wei, LI Jian-zhong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Jian-zhong, E-mail: lijz@smm.neu.edu.cn.)

Abstract: Nanosized ZnO with a special three-dimensional (3D) structure was prepared by a solvothermal method using carbamide as the precipitant and then an ZnO-based ethanol gas sensitive material was obtained successfully by changing the doping amount of Ag. The phase structure and microstructure of the obtained products were characterized by XRD and SEM and the gas sensing property was tested using the static volumetric method. The results show that the gas sensing performance of 3D ZnO-based ethanol can improve effectively by doping Ag, in comparison with pure 3D-ZnO. When the amount of doping Ag is 1.5% and the volume fraction of ethanol is 0.1%, the value of gas sensor is up to 31.61, the operating temperature decreases from 350 °C to 200 °C and the response/recovery time are shorted to 10 s/10 s. Meanwhile, the selectivity to ethanol gas is enhanced.

Key words: ZnO; ethanol gas sensitive material; doping; three-dimensional structure; solvothermal method

在人们生活环境或工厂生产中,常常需要对许多对人体有害或对环境有污染的气体进行实时快速有效地检测. 近些年,基于半导体材料制备的气体传感器由于制备成本低、工艺简单、易携带、检测方便等优点受到广大研究人员的重视. 多种半导体金属氧化物基气体传感器已被报道,如 $\text{SnO}_2^{[1-2]}$, $\text{ZnO}^{[3]}$, $\text{WO}_3^{[4-6]}$, $\text{In}_2\text{O}_3^{[7-9]}$ 等,且明确了不同形貌的纳米材料如纳米棒、纳米纤维、纳米

管及纳米孔洞微球^[5-6]等具有高比表面积、不易团聚及电子定向传导等优点,使其在乙醇气敏材料的应用研究中成为热点之一. 如 Chen 等^[10]利用水热法制备的 SnO_2 纳米棒对体积分数 1×10^{-4} 乙醇的响应值为 13.8, 响应/恢复时间分别为 5 s/60 s; Khoang 等^[11]利用 CVD 法制备的 SnO_2/ZnO 纳米材料的最佳工作温度是 400 °C, 对体积分数 1×10^{-4} 乙醇的灵敏度为 6.2, 响应/

收稿日期: 2018-03-29

基金项目: 国家自然科学基金-中国宝武钢铁集团有限公司钢铁联合研究基金资助项目(U1760118).

作者简介: 于慧敏(1993-),女,内蒙古通辽人,东北大学博士研究生;李建中(1976-),男,河北迁安人,东北大学教授,博士生导师.

恢复时间分别为 20 s/16 s. 这些气敏传感元件通常存在工作温度高、灵敏度低、选择性差、响应恢复时间长等不足,不利于实际应用. 贵金属改性掺杂,如 Au, Ag, Pt, Pd 等可以改变金属氧化物的半导体性质^[1,3-4,6,9],且提高更多的活性催化点,从而显著提高材料的气敏性能. 为实现商业化生产及实际应用的目的,降低气敏材料的工作温度,优化其选择性,提高气敏材料的响应恢复速度具有重要的实际和理论意义.

本文以尿素为沉淀剂,利用溶剂热法制备具有特殊三维球状/鸟巢状结构的 ZnO. 通过改变添加剂 Ag 的掺杂量,改善 ZnO 对乙醇的气敏性能,旨在降低 ZnO 基气敏材料的工作温度,缩短响应恢复时间,改善其对乙醇气体的选择性.

1 实验

1.1 Ag-3D-ZnO 粉体的制备

称取 12 mmol 硝酸锌、30 mmol 尿素溶于 90 mL 无水乙醇与去离子水的体积比 1:2 的混合溶剂中,磁力搅拌成均匀溶液. 另称取适量硝酸银溶于上述溶液中,改变银的掺杂量,其质量分数分别为 0.5%, 1%, 1.5%, 2%. 将配置好的溶液转移到聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,180 °C 下反应 12 h,待反应完毕冷却至室温后,倒掉上清液得到白色沉淀,分别用去离子水和无水乙醇洗涤三次,并于 80 °C 干燥箱中,将得到的白色粉末置于马弗炉中 500 °C 烧结 2 h 即得到 Ag-3D-ZnO 气敏材料.

1.2 气敏元件的制作及测试

将制备的 Ag-3D-ZnO 粉末与适量的去离子水混合,在玛瑙研钵中研磨 20 min 成均匀的浆料,然后涂敷于带有金电极的陶瓷管上,在 450 °C 的马弗炉中烧结 2 h 后将 Ni-Cr 加热丝穿过陶瓷管焊接在六角底座上,制成旁热式气敏传感器,测试前在老化台上 340 °C 下老化 5 d.

本实验采用静态配气系统对气敏元件进行性能检测. 气敏元件在还原性气体中的灵敏度定义为 $S = R_a/R_g$ (N 型气敏材料),其中 R_a 与 R_g 分别代表气敏元件在空气中和待测气体中的电阻. 图 1 为气敏性能测试基本电路图.

1.3 材料的表征

采用 ULTRA PLUS 型场发射扫描电子显微镜观察 Ag 对三维结构的 ZnO 微观表面形貌的影响. 应用 MPDDY2094 型 X 射线衍射仪(靶材 Cu $K\alpha$),衍射角扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度和

步长分别为 $8^\circ/\text{min}$, 0.02° ,分析添加剂 Ag 对 ZnO 物质晶体结构的影响. 采用 SSA-3500 型比表面积仪分析样品的比表面积. 采用 Thermo-escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱对材料的元素价态进行分析,确定 Ag 存在的化合态.

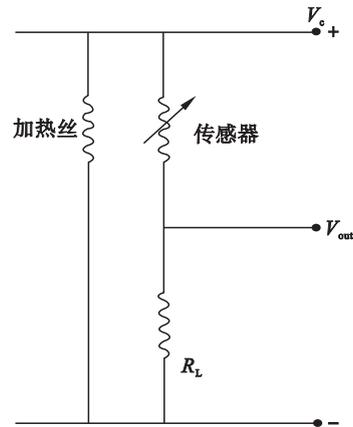


图 1 测试系统电路图

Fig. 1 Diagram of test system circuit

2 结果与讨论

2.1 Ag 掺杂对 3D-ZnO 气敏性能的影响

对含有不同 Ag 掺杂量的 ZnO 气敏材料进行乙醇气敏性能检测,图 2 为 Ag 掺杂量(质量分数,%)分别为 0, 0.5, 1, 1.5, 2 的 3D-ZnO 气敏材料在不同工作温度下对体积分数为 0.1% 乙醇的灵敏度变化情况. 由图 2 可知,相对于纯 3D-ZnO 材料,经过 Ag 改性掺杂的材料对乙醇的灵敏度有明显的改善,其工作温度由 350 °C 降低到 200 °C,且当 Ag 的掺杂量为 1.5% 时,3D-ZnO 微米球/鸟巢状结构气敏材料对乙醇气体具有较高的响应值,工作温度 200 °C 下对 0.1% 乙醇气体灵敏度达 31.61,为未掺杂的 3D-ZnO 材料响应值(4.36)的 7.25 倍.

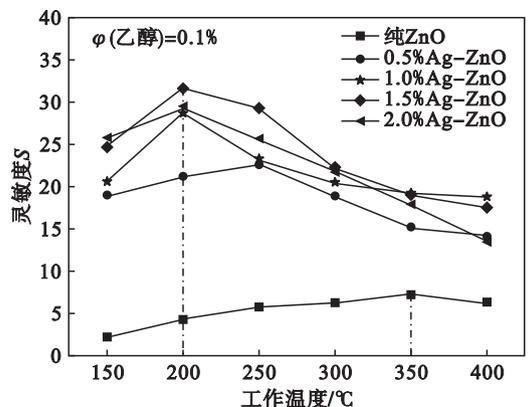


图 2 不同工作温度下几种材料对 1×10^{-3} 乙醇的灵敏度
Fig. 2 Sensitivity of the samples to 1×10^{-3} of ethanol at different operating temperatures

在实际应用中优异的气敏材料不仅应该具有较高的响应值,应同时可以达到实时快速监测的效果. 本文测试了 $w(\text{Ag}) = 1.5\%$ 的 3D-ZnO 气敏材料对 0.1% 乙醇的响应恢复时间,如图 3 所示. 由图 3 可知,经过 $w(\text{Ag}) = 1.5\%$ 纳米颗粒掺杂改性的三维微米球结构 ZnO 对乙醇气体具有明显增强的响应值,且通过响应恢复曲线图可知,未经掺杂的 ZnO 基气敏材料对 0.1% 乙醇的响应、恢复时间分别为 15 s 和 25 s,而经过 Ag 掺杂的三维微米球结构 ZnO 具有更快的响应、恢复速度,响应、恢复时间分别为 10 s 和 10 s.

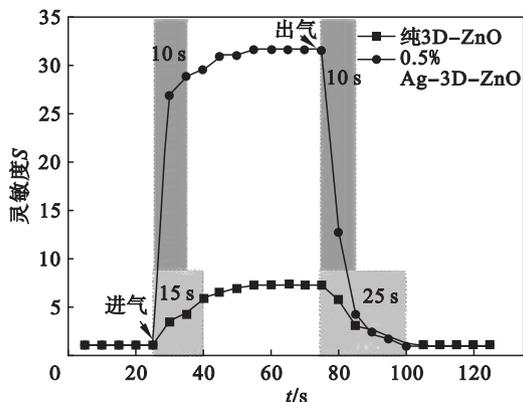


图 3 掺杂前后样品对 0.1% 乙醇的响应/恢复时间对比
Fig. 3 Response/recovery curves of the samples before and after doping corresponding to 0.1% ethanol

为达到实际应用的目的,更应重视被测环境中干扰气体对气敏元件响应值的影响. 为了测试所制备气敏材料的选择性,本文对可能存在影响的几种气体进行气敏测试,图 4 为对体积分数为 0.1% 不同气体的响应值对比. 由图 4 可知,经过添加剂 Ag 掺杂改性,具有特殊 3D 结构的氧化锌与未掺杂的 ZnO 材料相比,响应值得到了显著的提升,且对乙醇气体具有良好的选择性.

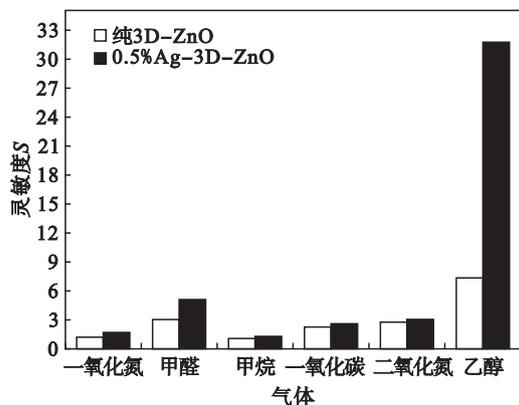
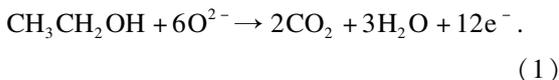


图 4 掺杂前后样品对 0.1% 几种干扰气体的响应值
Fig. 4 Response values of the samples before and after doping corresponding to 0.1% several kinds of interfering gases

3D-ZnO 微米球/鸟巢结构气敏材料在工作时,材料表面与环境气氛中气体发生物理化学反应. 当材料置于空气中时,氧气分子首先以氧分子态物理吸附于材料表面,然后夺取 ZnO 导带中的电子以生成化学态的吸附氧离子如 O_2^- , O^- , O^{2-} 等,使材料处于高阻状态. 当气敏元件暴露于乙醇等还原性气体中时,乙醇分子吸附到材料表面,与化学吸附氧发生氧化还原反应,被捕获的电子重新释放到 ZnO 导带中,使得载流子浓度升高,材料的电阻值降低,可能发生的反应为



反应过程中气敏元件的工作温度对气体的吸附解吸过程有很大影响. 从气敏测试结果可以看出,通过贵金属 Ag 的掺杂,材料对乙醇气体具有更优异的气敏性能,工作温度大大降低. 这可能是由于 Ag 纳米颗粒对乙醇气体具有良好的催化作用,与乙醇分子接触后可快速有效地促进其转化为目标产物,同时特殊的三维结构为被测气体提供了更多的接触面积从而得到优异的乙醇气敏性能.

2.2 Ag 掺杂对 3D-ZnO 物质结构的影响

为了探究添加剂 Ag 对三维微米球结构氧化锌的气敏性能的影响规律,本文分析了溶剂热制得的前驱体产物及经过煅烧的氧化锌材料晶相结构和表面形貌,其结果如图 5 和图 6 所示. 由图 5 可知,溶剂热制的产物为单斜相的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$,经煅烧后,单斜相的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 发生了分解反应,其对应的羟基键和碳酸根分别生成了 H_2O 和 CO_2 ,得到六方相的 ZnO. 比较 Ag 掺杂前后的 ZnO 图谱,可观察到:掺杂前后衍射峰峰型都比较尖锐且出现峰宽化情况,说明产物

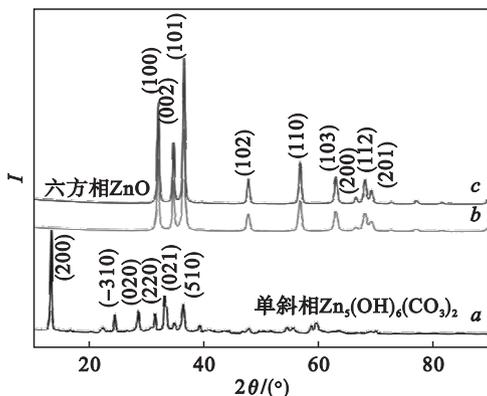


图 5 样品的 XRD
Fig. 5 XRD of sample
(a) 未掺杂前驱体; (b) 未掺杂样品烧结后;
(c) 掺杂 $w(\text{Ag})1.5\%$ 的样品烧结后.

结晶性好且为纳米颗粒. 而经过 Ag 掺杂后的 ZnO 衍射峰强度提高, 但未发现相关 Ag 的衍射峰, 这可能是由于 Ag 的含量低或 Ag 颗粒细小且分布均匀导致衍射峰强度低或宽化. 此外, 由于 Ag 颗粒成功掺杂进入到 ZnO 的晶格中也会导致 Ag 的相关衍射峰消失.

图 6 为溶剂热制得的 ZnO 前驱体及经过烧结分解后 ZnO 的 SEM 图. 由图 6a 可知, 未经 Ag 掺杂的前驱体产物是由纳米薄片组装而成的粒径约为 $15\ \mu\text{m}$ 的微米球/鸟巢状结构, 烧结后仍保持三维结构(图 6b). 这种特殊三维形貌的出现, 可以解释为: 由于水解过程不会造成溶液中反应物浓度的急剧增加, 通过尿素缓慢水解过程产生的 OH^- 和 CO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 反应制备粉体的过程中, 晶核的形成和生长得到很好的控制, 生成粒度分布均匀的纳米颗粒. 乙醇的加入会在晶核的固液界面形成一层双电层保护, 阻碍溶液中 OH^- 或

CO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 在已生成的晶核表面聚集, 从而有效地控制了晶粒长大. 形成的晶核经定向生长成纳米薄片形貌, 通过共价键的作用自组装成规则的 3D 微米球/鸟巢状结构微粒. 图 6c 为掺杂 Ag 的 3D-ZnO 烧结后的 SEM 图, 由图可知, 添加剂 Ag 的引入没有明显改变 ZnO 的形貌和尺寸, 但是促进了纳米薄片表面生成大量孔洞. 这可能是由于 Ag 的加入促使前驱体中生成了相应含 Ag 化合物, 并附着在前驱体纳米薄片上, 经过煅烧, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 发生分解失去羟基和碳酸根, 而含 Ag 化合物占据位置发生了滞后反应, 从而形成了大量空隙, 这也为乙醇气体分子扩散提供了孔道, 有益于气体的流动与分散, 从而增强材料的气敏性能. 图 6d 为掺杂 Ag 的 3D-ZnO 烧结后的 EDS 元素分布图, 从图中可以看出样品含有 Zn, O, Ag 三种元素, 且分布均匀.

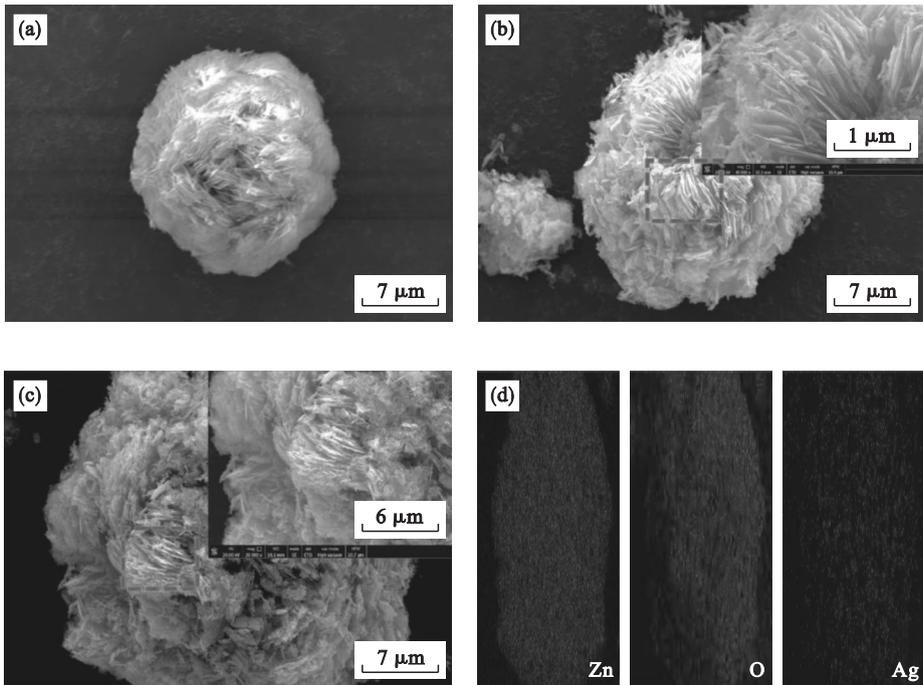


图 6 样品的 SEM 及 EDS 元素分布

Fig. 6 SEM images of the samples and element mapping images

(a)—溶剂热制备的未掺杂前驱体; (b)—未掺杂样品烧结后;
(c)— $w(\text{Ag}) = 1.5\%$ -3D-ZnO 样品烧结后; (d)—烧结后 1.5% -3D-ZnO EDS 图.

采用连续流动法测定样品的比表面积, 通过固体标样参比法计算出样品的比表面积值. 结果表明: 纯 ZnO 的比表面积为 $42.488\ \text{m}^2/\text{g}$, 1.5% Ag-3D-ZnO 的比表面积为 $66.196\ \text{m}^2/\text{g}$. 很明显经过银的掺杂, ZnO 气敏材料的比表面积明显增加. 如图 7 所示, XPS 结果表示掺杂后的 Ag 元素以 Ag^0 和 Ag^+ 的形式存在, 证明银以单质银和氧化银的形式存在于 ZnO 中, 对气敏性能的提高

起到重要的作用.

2.3 反应机理及添加剂 Ag 对气敏性能影响机理

2.3.1 特殊形貌形成机理

本实验以尿素为沉淀剂, 在粉体制备的过程中, 晶核的形成和生成得到了很好的控制. 沉淀剂不是直接与 Zn^{2+} 反应生成沉淀, 而是通过尿素缓慢水解过程中产生的 OH^- 和 CO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 反应,

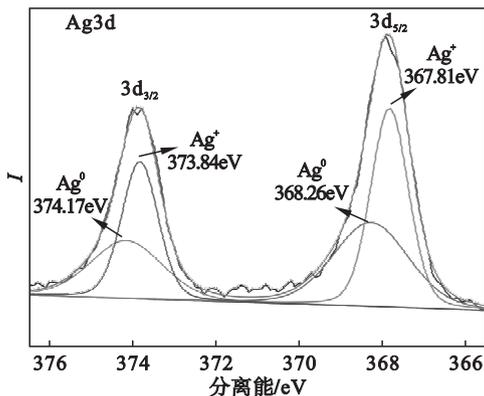
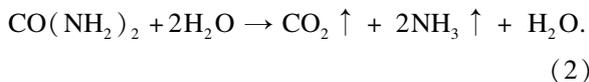


图 7 Ag 元素的 X 射线光电子能谱
Fig. 7 XPS spectra of Ag element

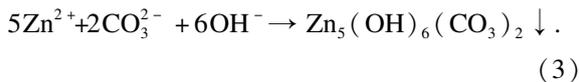
尿素的缓慢水解过程不会造成溶液中反应物浓度的急剧增加,从而控制形成粒度分布均匀的纳米颗粒.乙醇的加入会在晶核的固液界面形成一层双电层保护,阻碍溶液中 OH^- 或 CO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 在已生成的晶核表面聚集,从而有效地控制了晶粒长大.形成的晶核通过定向生长为纳米薄片形貌,通过共价键的作用纳米薄片自组装成规则的 3D 微米球/鸟巢状结构微粒.

2.3.2 反应机理

采用溶剂热法利用尿素缓慢水解过程产生的中间产物作为沉淀剂,在加热过程中发生水解,反应式为



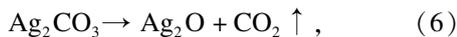
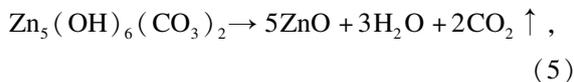
硝酸锌与水解产物反应为



硝酸银与水解产物可能发生的反应为

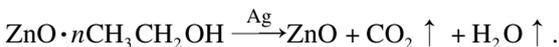
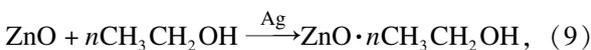
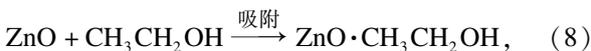


溶剂热反应产物经过洗涤、干燥后置于马弗炉中,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 得到 Ag-3D-ZnO 产物,可能发生的反应为



2.3.3 添加剂 Ag 对气敏性能影响机理

材料在与乙醇气体分子接触的过程中可能发生的表面反应为



(10)

分析可能由于 Ag 的引入使前驱体产物中存在 Ag_2CO_3 等物质,并在随后的煅烧过程中分解产生 Ag_2O 和 Ag 单质等.由于煅烧前后晶粒大小存在差异,促使纳米片上孔洞的形成,同时孔洞周围可能附着大量 Ag 颗粒,这使 ZnO 材料表面的活性点数目显著增加,从而增强了 ZnO 材料对乙醇气体分子的吸附,实现响应值的提高.此外,Ag 具有较强的催化作用,在低工作温度下也可加快乙醇气体转化为最终产物 CO_2 和 H_2O ,从而提高了低工作温度下的响应恢复速度.

3 结 论

1) 溶剂热合成的三维微米球/鸟巢状结构 ZnO 材料结晶度良好,微观形貌分布均匀,为排列较规则的纳米薄片组装而成,且提供较大的空隙及接触面积,对乙醇具有优良的气敏性能.

2) 与纯 ZnO 相比,掺杂 Ag 可显著改善 3D-ZnO 材料对乙醇的气敏性能.添加剂 $w(\text{Ag}) = 1.5\%$ 的 3D-ZnO 气敏材料对 0.1% 乙醇气体的响应值达到 31.61,工作温度可降低至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,响应/恢复时间分别缩短为 10 s/10 s.

3) 添加剂 Ag 可促进 3D-ZnO 纳米薄片表面生成较多孔洞空隙,提高其微观表面积.当添加剂 $w(\text{Ag}) = 1.5\%$ 的 3D-ZnO 气敏材料对乙醇具有较高的选择性和催化活性.

参考文献:

- [1] Tan R Q, Guo Y Q, Zhao J H, et al. Synthesis, characterization and gas-sensing properties of Pd-doped SnO_2 nano particles[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1568 - 1573.
- [2] Li P, Tang Z A, Yu J, et al. Study on a micro-gas sensor with SnO_2 -NiO sensitive film for indoor formaldehyde detection [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2008, 132(1): 74 - 80.
- [3] Dong C J, Liu X, Han B Q, et al. Nonaqueous synthesis of Ag-functionalized $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposites for highly sensitive formaldehyde sensor [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 224: 193 - 200.
- [4] 李宇东, 罗坚义, 莫希伟, 等. Pt 表面修饰 WO_3 纳米花薄膜对酒精气体传感性能的影响 [J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2017, 31(3): 31 - 38.
(Li Yu-dong, Luo Jian-yi, Mo Xi-wei, et al. A study of sensing property of Pt-coated WO_3 nanoflowers for alcohol gas [J]. *Journal of Wu'yi University (Nature Science Edition)*, 2017, 31(3): 31 - 38.)
- [5] Cai Z X, Li H Y, Ding J C, et al. Hierarchical flowerlike WO_3 nanostructures assembled by porous nanoflakes for enhanced NO gas sensing [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 246: 225 - 234.

(下转第 662 页)