

文章编号: 1000-324X(2006)04-0793-04

一维氧化锌的水热合成及其气敏性能的研究

刘荣利, 向 群, 潘庆谊, 程知萱, 施利毅

(上海大学理学院化学系, 上海 200444)

摘 要: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, CTAB 为形貌控制剂, 采用水热合成技术制备了一维氧化锌粉体. 采用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM) 等测试技术对产物的相组成和微观形态进行了表征和分析, 结果表明一维氧化锌属于六方晶系, 分散性好, 纯度高, 直径 $\sim 200\text{nm}$, 长度 $\sim 5\mu\text{m}$. 用该粉体制成烧结型旁热式气敏元件, 测试其气敏性能. 结果表明, 在 170°C 左右对 10ppm 的三甲胺、甲醇等还原性气体有很好的响应. 文中对一维材料的气敏机理也进行了讨论.

关 键 词: 气敏; 一维氧化锌; 水热合成

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

1 引言

一维纳米材料 (包括纳米棒、纳米带、纳米线) 是研究多维纳米材料的基础, 又是和纳米器件相关的, 一维纳米材料表现出了很好的电化学^[1] 光学^[2] 光催化^[3] 气湿敏^[4] 等性能, 因而成为材料科学研究的前沿之一. 目前, 一维材料应用于气敏传感器研究主要集中在纳米碳管气敏性能的研究上^[5], 对一维半导体氧化物气敏材料的研究较少. Y.W.Heo 等人对氧化锌纳米棒导电性能的研究发现, 氧化锌纳米棒具备作为优良气敏材料的潜力^[6]. 本工作通过水热法制备了高纯的一维氧化锌粉体, 并对其气敏性能进行了研究.

2 实验

2.1 样品的制备

量取 1mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{A.R})2.5\text{mL}$, 在低速搅拌下滴加 5mol/L 的 $\text{NaOH}(\text{A.R})5\text{mL}$, 再加 32.5mL 去离子水. 称量 1g 的 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵, A.R) 加入到溶液中, 搅拌至溶液澄清. 将上述澄清溶液转移到水热反应釜内, 密封. 120°C 下进行水热反应 10h. 将生成的沉淀用去离子水和丙酮洗去杂质, 80°C 烘干, 表征. 纳米颗粒按照文献 [7] 合成.

2.2 样品的表征

采用 D/Max-2550. X 射线衍射仪表征样品结构, 扫描范围 $10^\circ \sim 100^\circ$. 样品的微观形貌用透射电镜 (TEM, JEM-201CX) 和扫描电镜 (SEM, JSM-6700F) 观察.

2.3 气敏性能的测定

收稿日期: 2005-07-08, 收到修改稿日期: 2005-10-17

基金项目: 上海市科委纳米专项 (0352nm068)

作者简介: 刘荣利 (1978-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 潘庆谊. E-mail: qypan@staff.shu.edu.cn

采用静态配气法测试气敏性能, 在汉威 HWC-3A 气敏元件测试系统下测试.

3 结果和讨论

3.1 氧化锌纳米棒的 TEM 分析

水热合成的一维氧化锌纳米棒如图 1 所示. 由图可知氧化锌纳米棒直径约为 200nm, 长度约为 5 μ m. X 衍射表征, 其图谱与 JCPDS(36-1451) 一致, 无杂峰.

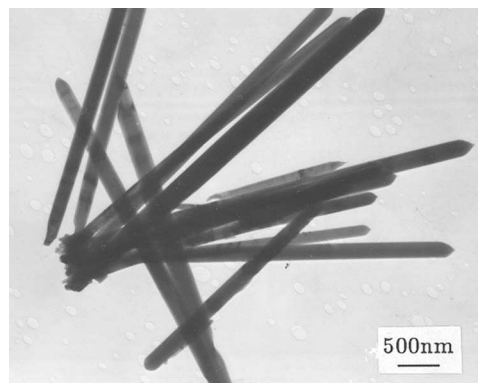


图 1 水热法制备的一维氧化锌 TEM 图像
Fig. 1 TEM image of ZnO nanorods prepared by the hydrothermal method

采用 CTAB 为形貌控制剂制备一维氧化锌的机理已有不少文献讨论^[8~10]. 笔者认为一维氧化锌的极性生长和 CTAB 的结构有很大的关系. 首先 CTAB 是典型的季铵盐类表面活性剂, 它的疏水链较长, 因而极易吸附在带负电荷的固体表面. 在水相中 CTAB 以离子对吸附 (表面活性剂离子吸附于具有相反电荷的未被反离子所占据的固体表面位置上) 在氧化锌微晶上, 这种吸附比较致密有利于疏水膜的形成. 吸附于氧化锌微晶上的 CTAB 分子的亲油基在水介质中易于相互联结形成憎水链, 在一定浓度以上时, 吸附在固体表面的 CTAB 都会参与到疏水缔合物的形成, 显示很强的疏水

效应, 从而抑制了生长基元在氧化锌径向方向的堆积. CTAB 的浓度在临界胶束浓度以下时不能有效聚集, 形成疏水膜, 继而氧化锌呈球状生长.

3.2 气敏性能测试结果与讨论

用静态配气法分别测试了不同工作温度下样品对 10ppm 的三甲胺、甲醇、氨气、丙酮、酒精的灵敏度. 图 2 为一维氧化锌的工作温度和灵敏度的关系曲线. 从图中可以看出, 一维

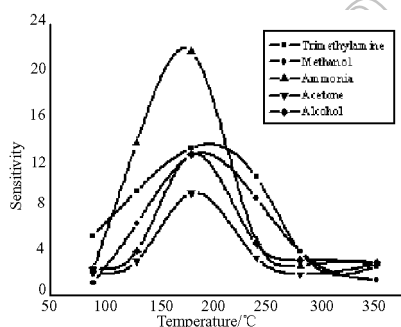


图 2 工作温度和灵敏度的关系图
Fig. 2 Curves of working temperature vs gas sensitivity

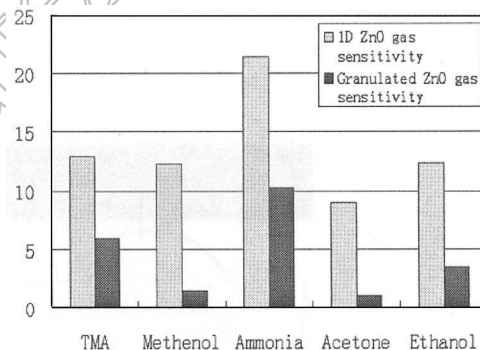


图 3 工作温度为 170°C 时一维氧化锌和零维氧化锌灵敏度对照图

Fig. 3 Gas sensitivity of 1D and particle ZnO at working temperature of 170°C

氧化锌的最佳工作温度约为 170°C, 这比零维氧化锌的工作温度 (400~500°C)^[11] 要大幅度的降低, 这有利于降低气敏元件的能耗更易实用化. 另外在最佳工作温度下一维氧化锌对三

甲胺、甲醇、氨气、丙酮、酒精的灵敏度均超过 6, 对氨水的灵敏度可达到 21. 图 3 为 170°C 工作温度下一维氧化锌与零维氧化锌的灵敏度对照图. 从图中我们可以看出一维氧化锌材料对三甲胺、甲醇、氨气、丙酮、酒精的灵敏度都超过了零维的氧化锌材料.

ZnO 是含有过量正离子的非化学计量化合物, 其化学式为 $Zn_{1+x}O$. 过量的锌离子出现在晶体的间隙处, 为保持晶体的电中性, 间隙锌离子拉住一个电子在其附近形成 eZn^+ . 这个电子较易脱离锌离子, 成为准自由电子, 正是由于准自由电子的存在, 使 ZnO 具有 n 型半导体的特征. 遇氧化性气体, 材料表面载流子数目减少, 从而电阻升高; 反之, 遇还原性气体, 电阻降低. 显然氧化锌的气敏特性与其表面活性、比表面积、微观结构有关.

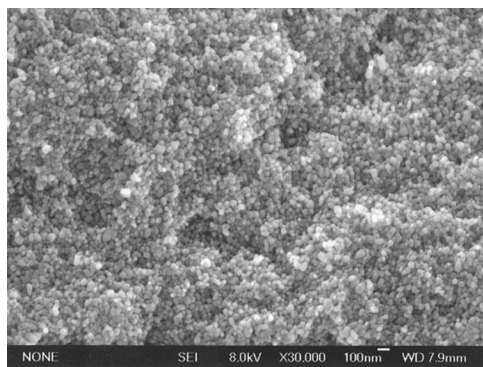


图 4 500°C 烧结后零维氧化锌气敏元件表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of the surface of non-dimensional ZnO gas sensor

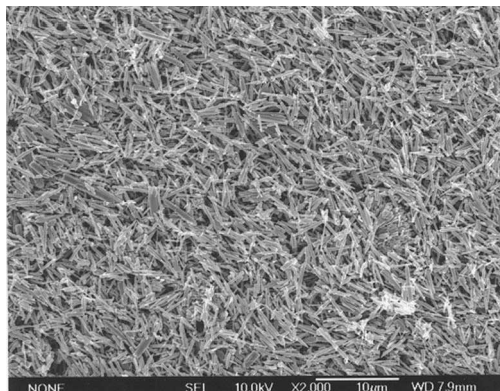


图 5 500°C 烧结后一维氧化锌气敏元件表面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the surface of one-dimensional ZnO gas sensor

图 4 为样品在 500°C 烧结后的微观结构, 可以看到颗粒已发生烧结, 但没有出现烧结孔. 纳米粒子在烧结过程中由于传质和扩散作用会使元件表面趋向致密化. 颗粒烧结后表面颗粒会长大黏结在一起, 颗粒之间形成孤立密闭的闭气孔, 与此同时颗粒粒界开始移动, 粒子长大, 气孔逐渐迁移到粒界上消失. 由于烧结过程使气孔封闭, 这样被测气体只能吸附在元件的表面. 图 5 为一维氧化锌气敏元件烧结后表面的微结构. 从图中可以看出元件表面由尺寸比较均一的一维氧化锌材料堆积而成, 另外元件的表面有分布均匀大小不一的多孔结构, 孔径在 $0.2 \sim 1 \mu$ 之间. 笔者认为一维氧化锌 500°C 烧结过程中氧化锌晶界之间开始扩散传质, 相邻的氧化锌纳米棒开始粘结在一起, 但是彼此并没有熔融. 由于纳米棒之间的接触点和颗粒的不同, 呈杂乱枝叉状堆积, 因而会形成一些大小不一的堆积孔, 堆积孔孔径分布较宽, 孔径小的堆积孔烧结过程中变为密闭的气孔, 或者迁移到晶界上消失; 而直径较大的堆积孔由于晶体长大和传质作用也会稍有收缩, 但并不消失. 由于元件表面多孔结构存在, 因而增大了元件的内表面, 使得还原性气体通过范德华力可以吸附在元件的表面和烧结孔内表面. 这样有利于气体的吸附和灵敏度的提高.

4 结论

一维氧化锌与零维氧化锌相比较其气敏元件具有较低的工作温度, 在 170°C 可以达到最佳工作温度. 同时用一维氧化锌材料制作的气敏元件对浓度为 10ppm 的三甲胺、甲醇、

氨气、丙酮、酒精气体有很好的灵敏度,这与零维的氧化锌材料相比灵敏度有大的提高.根据气敏机理讨论认为一维氧化锌在烧结过程中表面形成了多孔结构,增大了内表面,有利于气体的吸附,因而提高了它自身的灵敏度,降低了工作温度.不过,一维氧化锌材料对特定的某种气体选择性检测,尚待进一步研究.

参考文献

- [1] 郑占丰, 高学平, 潘桂玲等. 无机化学学报, 2004, **4** (20): 488-492.
- [2] Park Won Il, Yi Gyu-Chul. *J. Advanced Materials*, 2004, **16**: 87-90.
- [3] 艾仕云, 金利通, 周杰. 无机化学学报, 2005, **2** (21): 270-272.
- [4] Zhang Yongsheng, Yu Ke, Jiang Desheng, *et al.* *J. Applied Surface Science*, 2005, **242**: 212-217.
- [5] Kong J, Franklin N R, Zhou C, *et al.* *J. science*, 2000, **287**: 622-625.
- [6] Heo Y W, Tien L C, Norton D P. *J. Applied Physics Letters*, 2004, **9** (85): 2002-2004.
- [7] 徐甲强, 潘庆谊, 孙雨安, 等. 无机化学学报, 1998, **14**: 354-359.
- [8] Sun X M, Chen X, Deng Z X, *et al.* *J. Materials Chemistry and Physics*, 2002, **78**: 99-104.
- [9] 宋旭春, 徐铸德, 陈卫祥, 等. 无机化学学报, 2004, **2**: 186-190.
- [10] Zhang Hui, Yang Deren, Ji Yujie, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 3955-3958.
- [11] 祝柏林, 谢长生. 传感技术学报, 2002, **12**(4): 353-359.

Hydrothermal Synthesis and Gas Sensitivity of One-dimensional ZnO

LIU Rong-Li, XIANG Qun, PAN Qing-Yi, CHENG Zhi-Xuan, SHI Li-Yi

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ was used as the raw material to prepare one-dimension ZnO through a hydrothermal technique with CTAB controlling ZnO morphology. The products were characterized by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope(TEM) and scanning electron microscope(SEM). Gas sensors were made by using the ZnO nanorods and their gas sensitivities were measured. The result shows that the ZnO nanorods have lower working temperature than granulated ZnO and have very good sensitivity to 10ppm trimethylamine (TMA), methanol, ammonia, acetone and ethanol at the working temperature of 170°C. The gas sensitivity mechanism of the ZnO rods was discussed.

Key words gas sensitivity; one-dimension ZnO; hydrothermal