

掺铝 ZnO 花状纳米片的制备及气敏性能研究

田俊峰, 蔡立芳, 韩莉锋, 程书文

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:采用水热法,以酒石酸为形貌控制剂、以乙酸锌和尿素为原料,在载波片上制备了掺铝 ZnO 纳米片;采用 XRD 和 SEM 对其结构和形貌进行表征,以研究掺铝 ZnO 纳米片对丙酮、正丁醇、甲醇、乙醇、异丙醇、DMF 6 种气体的气敏性能.结果表明,掺杂 3% 铝的 ZnO 材料晶粒尺寸最小,为花状和层状纳米片复合物,对丙酮的灵敏度较高.

关键词:氧化锌纳米片;气敏性能;铝掺杂

中图分类号:TG115 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.02.002

Preparation and gas sensing property of Al-doped ZnO nanosheets

TIAN Jun-feng, CAI Li-fang, HAN Li-feng, CHENG Shu-wen

(He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Al-doped ZnO nanosheets were prepared by the hydrothermal method, using tartaric acid as shape controlling agent and zinc acetate and urea as doping source. The products were characterized by XRD and SEM. The gas sensing properties of as-prepared products to acetone, methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol and DMF were also studied, respectively. The results showed that 3% Al-doped product had a smaller grain size and a multilayered nanosheet and flower morphology. The as-synthesized nanomaterials had good response to acetone.

Key words: ZnO nanosheets; gas sensing property; Al-doped

0 引言

ZnO 是一种重要的半导体金属氧化物,禁带宽度为 3.37 eV,具有优良的光学和电学性能,在紫外线屏蔽材料、磁性材料、压电材料、图像记录材料、染料敏化太阳能电池和传感器等领域有广泛的应用.制备 ZnO 的方法主要有金属气相沉积法、溶胶凝胶法、电化学沉积法、气液固法(VLS)、模板法、水热法等,其中水热法因制备简单、条件温和、成本低、操作性强等,受到广泛关注^[1].材料的微观形貌对元件的气敏性有较大影响^[2],花状和片状结构材

料具有较大的气孔率,可增大材料与气体的接触面积.在反应体系中加入模板可以使晶体在模板的导向下生长,生成特殊的形貌;反应物在载玻片上生成产物,也可以实现一定的形貌控制.本文拟采用水热法,以酒石酸为形貌控制剂,在载玻片上制备花状和片状 ZnO 纳米片,对其进行铝掺杂,以研究掺杂量对 ZnO 气敏性能的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:乙酸锌、无水乙醇和乙二醇均为分析纯,

收稿日期:2013-12-10

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(12B430026);国家级大学生创新训练项目(201310462013)

作者简介:田俊峰(1980—),男,河南省濮阳市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为功能材料.

天津市风船化学试剂科技有限公司产;硝酸铝(分析纯),广东汕头市西陇化工厂产;酒石酸(化学纯),上海阿拉丁试剂有限公司产;尿素(分析纯),天津市科密欧化学试剂开发中心产。

仪器:样品物相分析利用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),测试条件为:Cu 靶, $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。样品形貌采用日本 JEOL 公司的 JSM-7500F 型冷场发射扫描电镜,加速电压为 5 kV。气敏性能测试用河南汉威 HW-30A 气敏测试系统。

1.2 ZnO 及掺铝 ZnO 纳米片的制备

取一载玻片,在 10 wt% 的 NaOH 溶液里浸泡 10 h,然后用无水乙醇和去离子水超声清洗数次,保存在乙醇溶液中备用。

将 2 mmol 乙酸锌和 0.2 mL 酒石酸溶于 40 mL 去离子水中,搅拌并超声 30 min 后,加入 6 mmol 尿素,搅拌 30 min,转移至 50 mL 水热反应釜中并放入一块载玻片。 140°C 反应 15 h,自然冷却至室温,然后离心分离,用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 80°C 真空干燥 5 h,得白色前驱体粉末,放入马弗炉中, 400°C 灼烧 2 h,得到白色产物 ZnO。铝掺杂的 ZnO 反应条件同上,以硝酸铝为铝源,铝与锌的摩尔比分别为 1%、3%、5%。

1.3 气敏元件制备

采用旋涂法制备气敏元件,具体过程为:将掺铝的 ZnO 纳米粉体与适量乙二醇混合并调成浆料,将浆料均匀涂在带有 Au 电极和 Pt 引线的 Al_2O_3 陶瓷管外。室温干燥后,于马弗炉中 600°C 烧结 1 h,然后在 320°C 下老化 7 d。采用静态配气法,测试材料的气敏性能,测试条件为:室温 25°C ,湿度 60% ~ 70%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为制备样品的 XRD 图谱。由图 1 可见, 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.9° , 68.0° 和 69.1° 处的衍射峰,分别对应于六方纤锌矿结构 ZnO 的(100),(002),(101),(102),(110),(103),(112)和(201)晶面,与标准卡片 JCPDS No. 36-1415 一致。与纯 ZnO 相比,掺铝样品的衍射峰强度减弱,但没有 Al_2O_3 等杂质峰出现,这可能源于铝掺杂量少^[3]。

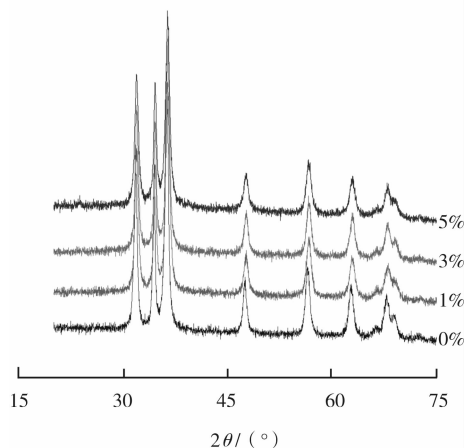


图 1 不同铝掺杂比例 ZnO 的 XRD 图谱

由谢乐公式计算得到,纯 ZnO 粉末的平均晶粒尺寸为 19.63 nm,掺铝 1%、3%、5% 的 ZnO 粉末的平均晶粒粒径分别为 16.32 nm, 13.85 nm, 17.66 nm。由此可见,铝掺杂抑制了 ZnO 晶粒增长,使晶粒尺寸趋向变小,原因可能是: Al^{3+} 的半径小于 Zn^{2+} ,铝进入晶格内部分代替 Zn 后,使其晶粒尺寸变小^[4]。晶粒变小,比表面积增加,可以为测试气体提供更多的吸附空间,有助于提高气敏性能^[5]。

2.2 SEM 分析

图 2 为掺 3% 铝的 ZnO 材料 SEM 图。由图 2 可见,制备的纳米材料是片状和花状的混合物,花状粒子以纳米片为组成单元,呈现分级结构,纳米片厚度约为 20 nm。散落的纳米片之间存在大量空隙,组成花状的纳米片之间也有空隙存在,这些空隙可以增大材料的活性面积,为测试气体提供更多的活性位点。这种松散和多空隙的 ZnO 材料能够有效促进测试气体的扩散和传质,有利于气体的吸附和脱附,从而提高气敏性能^[6]。

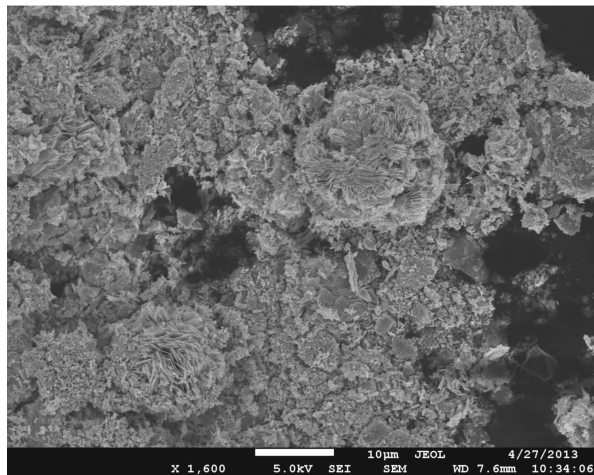


图 2 掺 3% 铝的 ZnO 材料的 SEM 照片

2.3 材料的气敏性能测试

图3为不同铝掺杂量 ZnO 材料对 0.01% 丙酮的温度灵敏度曲线. 由图3可见,纯 ZnO 的灵敏度较低,掺杂铝后其灵敏度有所提高,其中掺杂量为 3% 时灵敏度最大,其原因是 3% 铝掺杂的 ZnO 粒径最小,比表面积最大,有助于气体的吸附和传质,从而气敏性能得到提高^[7]. 同时,材料的气敏性随温度升高先上升后下降,在 400 °C 达到最大,表明此时气体分子的吸附与脱附达到平衡,材料表面的气体吸附量最大,灵敏度也最大.

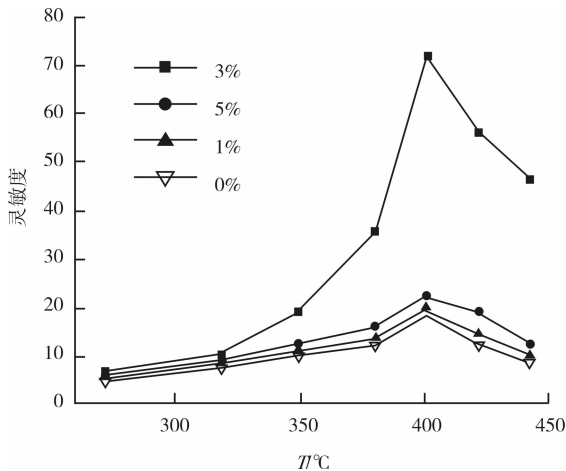


图3 不同铝掺杂量的 ZnO 材料对 0.01% 丙酮的温度灵敏度曲线

图4为不同铝掺杂量 ZnO 材料对 0.01% 不同测试气体的灵敏度图. 由图4可知,掺铝后,ZnO 材料对乙醇、丙酮、异丙醇和正丁醇的灵敏度均有不同程度的提高,其中 3% 铝掺杂的 ZnO 气敏性能最好,这与 XRD 分析结果一致. 各种材料对甲醇和 DMF 的灵敏度影响不大. 3% 铝掺杂的 ZnO 对正丁醇和丙酮具有较好的选择性.

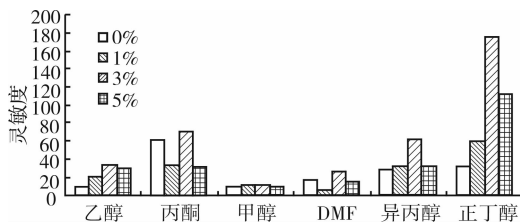


图4 不同铝掺杂量 ZnO 材料对 0.01% 不同测试气体的灵敏度图

虽然 3% 铝掺杂 ZnO 元件对正丁醇的灵敏度较高,但恢复和响应时间超过 20 s,不实用. 表 1 为掺

杂 3% 铝的 ZnO 材料对不同浓度丙酮的灵敏度和响应-恢复时间. 由表 1 可见,材料对丙酮的响应时间在 10 s 以内,恢复时间不超过 30 s,由此可见其有望成为测试丙酮气体的元件材料.

表 1 掺杂 3% 铝的 ZnO 材料对不同浓度丙酮的灵敏度和响应-恢复时间

测试项目	1×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	8×10^{-5}	1×10^{-4}
响应时间/s	10	9	7	7	7
恢复时间/s	23	20	16	25	29
灵敏度	9.949	16.011	25.359	34.064	70.609

3 结论

以乙酸锌、硝酸铝和尿素为原料,酒石酸为形貌控制剂,在水热反应釜里放入载玻片,通过水热法制备了铝掺杂 ZnO 纳米粒子. 扫描电镜测试结果表明,材料为片状和花状的混合物,花状粒子由纳米片组成,呈现分级结构. 铝掺杂有助于提高 ZnO 的气敏性能. 其中掺杂 3% 铝的 ZnO 粒径最小,比表面积最大,气敏性能较好,在 400 °C 时对正丁醇和丙酮的灵敏度较好,对丙酮有较好的响应和恢复性能,有望成为检测丙酮的气敏材料.

参考文献:

- [1] 郑泳,张永爱,吴朝兴,等. 氧化锌纳米棒的制备及其光电性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40 (3):645.
- [2] 刘程,刘颖,谢玉涛,等. Pt 掺杂 SnO₂ 花状纳米结构的合成及其气敏性能的研究[J]. 功能材料, 2011, 42 (1):139.
- [3] 余长林,杨凯,余济美,等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27 (2):505.
- [4] 桂阳海,李淑勉,徐甲强,等. 溶剂热法制备铝掺杂纳米 ZnO 及其气敏性能[J]. 化工新型材料, 2009, 37 (1):81.
- [5] 李博,刘顺强,刘磊,等. 杨桃状 ZnO 纳米片微球的制备及气敏性能的研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26 (4):591.
- [6] 马小东,郭洪雯,吕璐,等. α -Fe₂O₃ 负载 Ag 复合纳米材料的制备、表征及气敏性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(9):1915.
- [7] 于灵敏,范新会,岳苗,等. ZnO 纳米线气敏元件对单一气体浓度的判定研究[J]. 功能材料, 2011, 42 (1):136.