

# 花状 ZnO 纳米棒的合成及丙酮敏感特性的研究\*

刘 丽<sup>1,2</sup> 冯莹靓<sup>1</sup> 于连香<sup>3</sup> 王连元<sup>2</sup> 张 彤<sup>1,†</sup>

(1 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

(2 吉林大学物理学院朝阳校区物理中心, 长春 130012)

(3 吉林大学化学学院无机化学与材料系 长春 130012)

**摘要:** 利用水热法合成花状的 ZnO 纳米棒, 并对其进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 与扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征. 以该 ZnO 为敏感材料制成了旁热式结构气体传感器, 测试了样品在不同温度下对丙酮气体的灵敏度. 结果表明样品在 290°C 下对于丙酮气体具有高的灵敏度、快的响应恢复速度等特点. 测试了传感器对于常见干扰气体的灵敏度, 表明器件具有良好的选择性.

**关键词:** ZnO; 丙酮; 气体传感器; 纳米结构

**PACC:** 8280T

**中图分类号:** TP212.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)12-2372-04

## 1 引言

工业化污染日益严重, 与人们追求高质量环境的愿望出现冲突, 解决这个矛盾需要控制各种有毒、有害、易燃易爆气体的浓度与含量, 因而研制监控和检测各种气体传感器显得尤为重要. 气体传感器通常选用半导体氧化物、聚合物、复合材料等作为敏感材料, 其中基于半导体氧化物的化学传感器由于体积小、功耗低、稳定性高而倍受青睐. 半导体氧化物中 ZnO 是敏感功能材料的主要研究对象之一, 其对多种氧化性气体和还原性气体都具有良好的敏感特性. 众多研究者通过掺入贵金属、碱土金属、金属氧化物等, 来提高 ZnO 的灵敏度、响应恢复速度、选择性等<sup>[1~3]</sup>. 90 年代末, 随着纳米技术的发展, 水热、热蒸发、CVD、磁控溅射等多种方法被用来制备各种形貌的 ZnO, 以获得较好的特性. 在气敏方面, 已经制作出了不少对酒精、氢气、氧气等性能优良的气敏元件.

本文介绍水热法制备花状 ZnO 纳米棒的方法, 研究发现其对丙酮气体具有较高的灵敏度, 并对乙醇等干扰气体具有良好的选择性, 有望制成实用化的丙酮传感器.

## 2 实验

量取 0.1 mol/L Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶液 40 mL, 在磁力搅拌条件下缓慢加入等摩尔浓度等体积的乌洛托品溶液 (0.1 mol/L, 40 mL), 充分混合后放入 100 mL 水热釜中, 在 90°C 温度下反应 4 h 后, 将所得到的白色沉淀离心收集, 分别用无水乙醇和去离子水清洗 10 次, 最

后在 60°C 真空干燥得到 ZnO 样品. 将 ZnO 样品用去离子水调成浆料涂敷在陶瓷管上, 在 70°C 的环境中待其干燥. 我们制备的器件结构如图 1 所示.

利用 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-Ra with CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ) 测定 ZnO 的结构. 利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6700F) 观察涂敷在陶瓷管上的 ZnO 样品的形貌及其尺寸大小.

利用青岛大学研制的 RQ-2 型气敏元件特性测试仪测试该元件的气敏特性. 本文中灵敏度定义为  $R_0/R$ ,  $R_0$  和  $R$  分别表示元件在空气和被检测气体中的电阻值. 响应时间和恢复时间定义为元件达到其整个变化幅度的 90% 所需要的时间.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 与 SEM 分析

将所得的样品进行了 XRD 分析, 结果见图 2. 图 2 表明仅有 ZnO 的衍射峰, 峰形尖而窄, 且无其它杂质相, 说明所得到的样品是结晶完整的高纯 ZnO, 其结构为六方纤锌矿结构. 图 3 是陶瓷管上的 ZnO 样品的扫

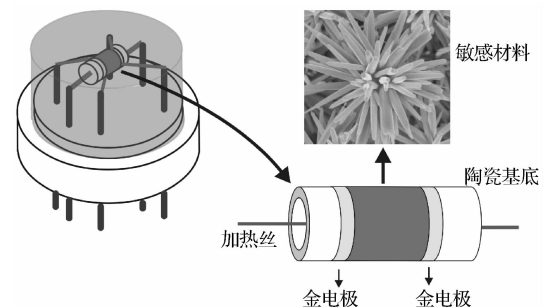


图 1 元件结构示意图

Fig. 1 Schematic image of the sensor structure

\* 吉林省科技厅(批准号:20060528)和低维材料及其应用技术教育部国家重点实验室开放基金(批准号:KF0706)资助项目

† 通信作者. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

2008-04-25 收到, 2008-07-18 定稿

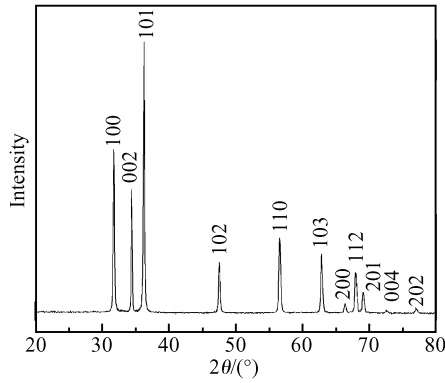


图 2 花状 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of flower-like ZnO nanorods

描电镜照片,均为花状的 ZnO 纳米棒,每个微晶都是由几十个 ZnO 纳米棒(直径:50~200nm;长度:2~3 $\mu$ m)组成,其中每个纳米棒的一端紧密地聚集在一起,另一端沿着不同方向伸展,形成花状结构,并且可以得知涂敷过程并没有破坏 ZnO 的花状形貌.

### 3.2 气敏特性研究

#### 3.2.1 工作温度特性

工作温度是气体传感器的重要参数之一,温度过低,材料的化学活性不能激发而导致灵敏度低,响应恢复速度慢;温度过高,敏感材料表面的吸附氧减少,气体分子与之反应的数目也随之减小,进而导致灵敏度的下降.在我们的实验中,工作温度是通过控制 RQ-2 型气敏元件特性测试仪的加热电流来控制,器件的温度由自行研发的非接触式微小芯片表面测温系统测量获得<sup>[4]</sup>.实验所得灵敏度-工作温度曲线如图 4 所示,可以看出器件的灵敏度随着工作温度的上升而提高,在 290 $^{\circ}$ C 时达到最大值(对于 100ppm 的丙酮气体灵敏度为 25),再继续升高工作温度器件的灵敏度将迅速下降.这是由于在工作温度较低时,ZnO 表面吸附的氧的活性不够,与气体分子反应不充分,当温度过高时,表面氧的脱附运动加剧,使得灵敏度下降.因此以下实验都是在 290 $^{\circ}$ C 的工作温度条件下进行的.

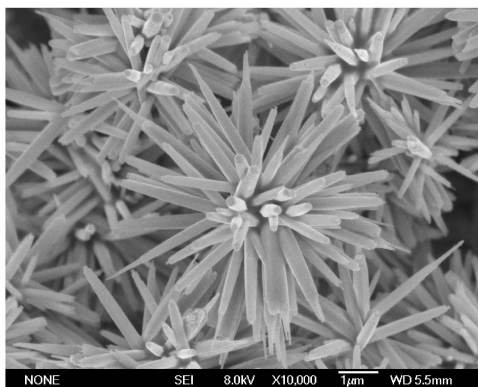


图 3 花状 ZnO 纳米棒的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of the flower-like ZnO nanorods

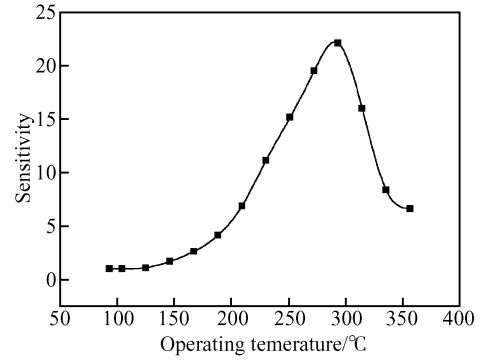


图 4 元件的灵敏度与工作温度关系曲线

Fig.4 Dependence of the ZnO sensor response to acetone on the operating temperature

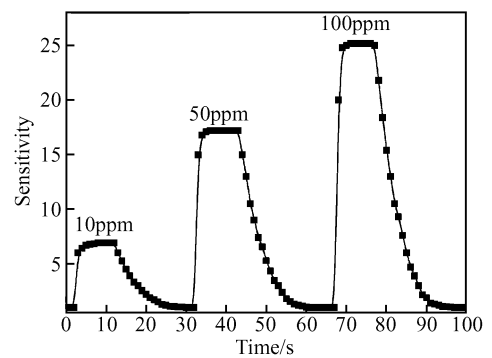


图 5 元件对 10,50 和 100ppm 丙酮气体的响应恢复曲线

Fig.5 Response-recovery curve of the sensor to 10, 50 and 100ppm acetone

#### 3.2.2 响应恢复特性

连续测量器件对 10,50 和 100ppm 丙酮气体的响应-恢复曲线,如图 5 所示,可以看出随着丙酮浓度的增加,器件的灵敏度不断增加,响应时间约为 1s,恢复时间约为 12s.对于 10,50 和 100ppm 丙酮气体,器件的灵敏度分别为 7,17 和 25.

为了考察器件的重复性与稳定性,我们将器件置于 10ppm 的丙酮气体与空气中连续切换,所获得的 4 次周期响应恢复曲线如图 6 所示.在 4 次周期测量中,器件的灵敏度、响应时间和恢复时间都没有明显改变,因而可以得知器件具有良好的重复性与稳定性.

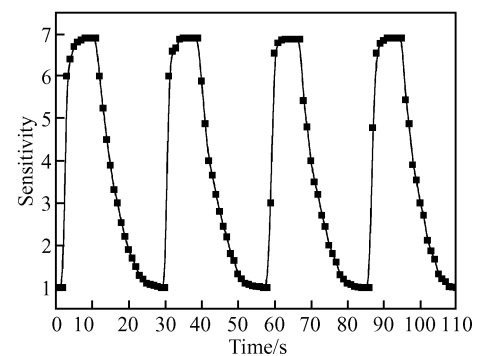


图 6 器件对于 10ppm 丙酮的 4 次周期响应恢复曲线

Fig.6 Response-recovery curves of sensor to periodical changes between air and 10ppm acetone

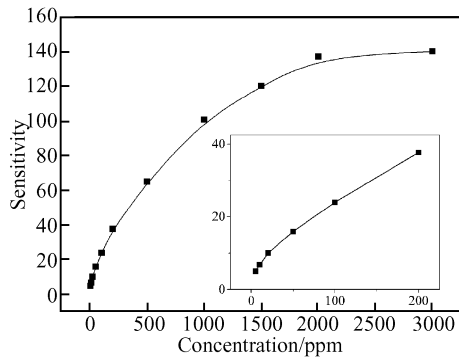


图 7 元件灵敏度与丙酮浓度的关系曲线

Fig. 7 Sensitivity of the ZnO nanorods versus acetone concentration

### 3.2.3 灵敏度-浓度特性

实验测量了器件对于不同浓度的丙酮气体的灵敏度,结果如图 7 所示.器件对 1ppm 的丙酮气体灵敏度能达到 3.1,达到了可实用化的条件.元件在丙酮气体浓度为 5~200ppm 范围内,灵敏度与浓度保持了良好的线性关系.当丙酮浓度高于 200ppm 后,元件灵敏度随浓度的变化开始逐渐减缓,并在 2000ppm 左右达到饱和(灵敏度约为 140).

### 3.2.4 选择性

我们测量了元件对于各种常见的干扰气体的灵敏度,在图 8 中可以看出器件对于 CO, H<sub>2</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> 气体基本不敏感,对于 NH<sub>3</sub> 和 HCHO 敏感度较低,灵敏度较大的为 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体,但是器件对于 50ppm 的丙酮气体灵敏度为 17,远大于对于 100ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的灵敏度.在相同浓度下,器件对丙酮的灵敏度是对乙醇的 4 倍多,由此可知器件具有良好的选择性.

### 3.2.5 敏感机理探讨

ZnO 是一种典型的 n 型半导体,一方面由于 ZnO 晶粒之间存在晶界势垒,ZnO 材料的电阻较高;另一方面气敏元件通常都置于大气中工作,空气中的氧被吸附在 ZnO 材料表面,使得材料的晶界势垒进一步加大形成高阻状态.氧在金属半导体 ZnO 表面的吸附过程可表示为:

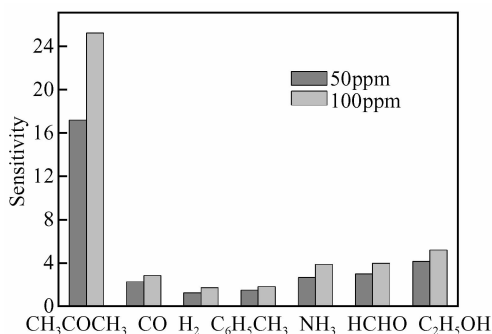
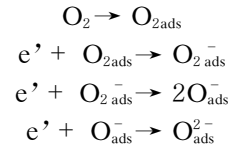
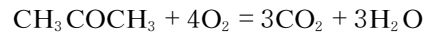


图 8 元件对不同种类气体的灵敏度

Fig. 8 Sensitivity of the sensor to different gases



当 ZnO 被放置在丙酮气体中时,丙酮气体被吸附在 ZnO 表面,与 ZnO 表面的氧反应,造成了电阻的下降,因而获得了较高的灵敏度,其反应式为<sup>[5]</sup>:



ZnO 形貌的改变将直接影响其检测气体的种类、灵敏度、响应恢复时间等<sup>[6~8]</sup>.在众多特殊形貌中,花状 ZnO 纳米棒结构由于具有较大的比表面积,因而器件的表面活性就较高.另外,在花状 ZnO 纳米棒的结构中,ZnO 纳米棒间的一端有一个连接点,而另一端有一些连接点,但这些连接点的数目远比颗粒状 ZnO 连接点的数目少,因而在花状 ZnO 纳米棒结构中控制着棒与棒之间电子运输的势垒比颗粒状 ZnO 的势垒低,所以用花状 ZnO 纳米棒制成的器件具有高的灵敏度和好的选择性.

## 4 结论

用水热法合成了花状 ZnO 纳米棒,并将其制成了丙酮气体传感器,在 290℃ 的温度下对于 1ppm 丙酮气体灵敏度能够达到 3.1,器件灵敏度在丙酮气体 5~200ppm 范围内,保持了与浓度良好的线性关系,器件在 2000ppm 丙酮浓度时达到饱和,其灵敏度为 140.器件响应恢复速度快,响应时间约为 1s,恢复时间约为 12s,并且具有良好的重复性和选择性,有望制成实用化的丙酮气体传感器.

## 参考文献

- [1] Ryu H W, Park B S, Akbar S A, et al. ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing. *Sensors and Actuators B*, 2003, 96: 717
- [2] Zhu B L, Xie C S, Wu J, et al. Influence of Sb, In and Bi dopants on the response of ZnO thick films to VOCs. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96: 459
- [3] Shishiyuan S T, Shishiyuan T S, Lupan O I, et al. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, 107: 379
- [4] Tong Z, Qi Q, Xue L, et al. Temperature measurement based on radialization power for micro-hotplate. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: 780
- [5] Bene R, Perczel I V, Réti F, et al. Chemical reactions in the detection of acetone and NO by a CeO<sub>2</sub> thin film. *Sensors and Actuators B*, 2000, 71: 36
- [6] Feng P, Wan Q, Wang T H. Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 213111
- [7] Zhang Z, Hu C G, Xiong Y F, et al. Synthesis of Ba-doped CeO<sub>2</sub> nanowires and their application as humidity sensors. *Nanotechnology*, 2007, 18: 455604
- [8] Li Q H, Liang Y X, Wan Q, et al. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 6389

## Preparation and Acetone Sensing Properties of Flower-Like ZnO Nanorods\*

Liu Li<sup>1,2</sup>, Feng Yingliang<sup>1</sup>, Yu Lianxiang<sup>3</sup>, Wang Lianyuan<sup>2</sup>, and Zhang Tong<sup>1,†</sup>

(1 *State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(2 *College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(3 *College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China*)

**Abstract:** Flower-like ZnO nanorods were prepared with the hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The acetone sensing properties of the devices using ZnO films are investigated at different operating temperatures and acetone concentrations. The sensitivity to acetone is the maximum at the operating temperature of 290°C, and the sensor exhibits high sensitivity, rapid response and recovery, excellent stability and reversibility, and prominent selection to common interference gases.

**Key words:** ZnO; acetone; gas sensor; nanostructures

**PACC:** 8280T

**Article ID:** 0253-4177(2008)12-2372-04

---

\* Project supported by the Jilin Provincial Science and Technology Department (No.20060528) and the Open Fund of the Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of the Ministry of Education (No. KF0706)

† Corresponding author. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

Received 25 April 2008, revised manuscript received 18 July 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics