

纺锤形氧化锌的水热制备及其对三乙胺的气敏性能

王彩红 卞 贺 曹允洁

(滨州学院化工与安全学院,滨州市材料化学重点实验室,滨州 256600)

摘 要 采用水热法,用氨水调节溶液 pH,合成了纺锤及花状的 ZnO。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对不同 pH 下合成的 ZnO 的物相及形貌进行了表征,并采用静态配气法测试了其对于三乙胺的气敏性能。结果表明,不同 pH 制备了不同形貌的 ZnO 材料。pH=9 时制备的纺锤形 ZnO 对三乙胺的灵敏度最高,在 340℃ 的最佳工作温度下对 100mg/L 三乙胺气体的灵敏度高达 90.0,呈现出良好的选择性。并且元件具有较好的响应-恢复特性,响应时间为 27s,恢复时间仅需 3s。

关键词 氧化锌,纺锤形,三乙胺,气敏性能

Synthesis of spindle-like ZnO by hydrothermal method and its triethylamine sensing property

Wang Caihong Bian He Cao Yunjie

(Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou Key Laboratory of Material Chemistry, Binzhou University, Binzhou 256600)

Abstract The spindle and flower like ZnO were synthesized by hydrothermal method with ammonia solution adjusting pH. The phase and morphology of ZnO synthesized at different pH values were characterized by XRD and SEM. The gas-sensing properties of ZnO to triethylamine were tested by static volumetric method. The results showed that ZnO materials with different morphologies were synthesized at different pH values. The spindle-like ZnO synthesized at pH 9 exhibited the highest sensitivity and selectivity to triethylamine, and the sensitivity to the triethylamine gas of 100mg/L reached 90.0 at the optimum operating temperature of 340℃. Furthermore the sensor showed excellent response and recovery characteristic. The response time was 27s and the recovery time was only 3s.

Key words ZnO, spindle-like, triethylamine, gas sensing property

三乙胺是一种常见的气体污染物,具有强烈的氨臭气味,日常生活中主要来源于废水和水产品腐败。同时,三乙胺作为一种重要的工业原料,也广泛用作催化剂、阻聚剂和合成染料等^[1-3]。三乙胺容易对人体健康造成极大的危害,暴露于三乙胺气体会引起角膜水肿、头痛、瘙痒、心跳过快、血压降低等症状,尤其是对呼吸系统具有很强的刺激性,甚至会引起肺水肿导致死亡^[4-7]。根据美国职业安全与健康管理局(OSHA)规定:空气中三乙胺浓度的阈值为 10×10^{-6} ^[8]。因此研制高灵敏的三乙胺传感器是十分迫切和必要的。ZnO 作为一种具有宽带隙的 n 型半导体,被广泛用于太阳能电池、光催化剂、发光二极管、传感器等领域^[9-12]。而基于 ZnO 的传感器,因具有形貌可控性好、电子迁移率高、化学性能

稳定、生产成本低等优点而被广泛应用^[13-14]。金属氧化物半导体气体传感器的气敏性能主要是建立在半导体材料的表面反应性上,因此 ZnO 的表面状态和形貌是影响其气敏性的最重要因素之一^[15-17]。合成过程中的时间、pH、温度等因素都会对 ZnO 的形貌和结构有很大的影响^[18-20]。本研究通过氨水调节溶液的 pH,水热合成不同形貌的 ZnO 并研究了其对三乙胺的气敏性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、十二胺 $(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N})$ 、氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 和无水乙醇均为分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司。

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2015BL031);滨州学院科研基金项目(BZXYG1601)

作者简介:王彩红(1980-),女,博士,副教授,主要从事气敏材料制备与研究。

聚四氟乙烯内衬的高压釜,上海凌科实业发展有限公司;恒温磁力搅拌器(JB-2 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;数显电热恒温干燥箱(101-1S 型),上海昕仪仪器仪表有限公司;酸度计(PHS-3C 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;气敏元件测试仪(WS-30A 型),郑州炜盛电子科技有限公司;粉末 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2200 型),日本理学;场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI sirion 200 型),荷兰 FEI 公司。

1.2 样品制备

将 1.2mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15mL H_2O 和 10mL 无水乙醇的混合液中,然后向其中加入 2mmol 十二胺,在磁力搅拌下,用 3mol/L 氨水调 pH 分别为 8、9、10、11;再将混合液移入 50mL 反应釜中,于 180℃ 下加热 24h;将反应釜自然冷却至室温,产物用蒸馏水和无水乙醇多次洗涤,过滤,在 80℃ 下干燥 12h,得到 ZnO 白色粉末,将样品按 pH 不同分别标记为 ZnO-8、ZnO-9、ZnO-10 和 ZnO-11。

1.3 样品表征

利用 D/max2200 型粉末 X 射线衍射仪对样品进行物相分析;使用 FEI sirion 200 场发射扫描电子显微镜观察样品形貌。

1.4 样品传感器制作与测试

气敏元件按烧结型旁热式工艺制作,将 ZnO 粉末与适量松油醇混合,在玛瑙研钵中研磨后均匀地涂抹在 Al_2O_3 陶瓷管外。陶瓷管的两端分别涂有一圈金电极,其上固定有两根铂丝。将涂好的陶瓷管在 80℃ 下烘干,再在 500℃ 下煅烧 2h,然后将陶瓷管的铂丝焊在元件的六角底座上。镍-铬合金丝作为加热丝通过陶瓷管来控制工作温度。

采用静态配气法,在郑州炜盛电子科技有限公司生产的 WS-30A 气敏元件测试仪上进行气敏测试。定义元件在还原性气体中的灵敏度(S)见式(1);响应-恢复时间为器件电阻值达到阻值变化最大值 90%所需的时间。

$$S = R_a / R_g \quad (1)$$

式中, S 为灵敏度; R_a 为元件在空气中的电阻, Ω ; R_g 为元件在被测气体中的电阻, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为不同 pH 制备的 ZnO 的 XRD 谱图,由图可见,不同 pH 制备的 ZnO 的所有衍射峰的位置

都与 JPCDS 标准卡片 36-1415 很好的吻合,均为六方纤锌矿结构,且结晶良好。

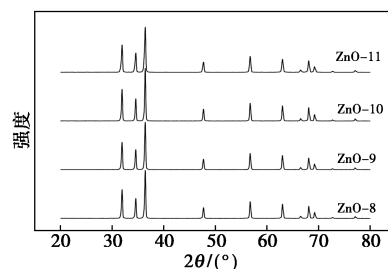


图 1 不同 pH 制备的 ZnO 的 XRD 谱图

2.2 形貌分析

图 2 是 pH 分别为 8、9、10 和 11 时制备的 ZnO 粉末的 SEM 图,由图可见,当 pH=8 时,制备的 ZnO[图 2(a)]为两端尖、中间粗的纺锤形,中间直径约 0.3~0.5μm,长度约 0.6~1.4μm,长径比为 2~3,且形貌较为规则,分散性良好。当 pH=9 时,制备的 ZnO[图 2(b)]仍为纺锤形,但其中有些较小的颗粒;纺锤的中间直径约 0.2~0.3μm,长度约 0.5~1.2μm,长径比为 3~4;另外还发现少量“T”型和“X”型结构。当 pH=10 时,得到多面体和小颗粒的类花状团聚 ZnO[图 2(c)]。当 pH=11 时,制备的 ZnO[图 2(d)]是由上窄下宽的锥形棒组成的微米花,锥形棒的顶端为 200nm 左右的梯田式结构,每一根棒的一端聚集在一起,另一端向不同方向伸展,最终形成直径约 8~10μm 的花状结构。

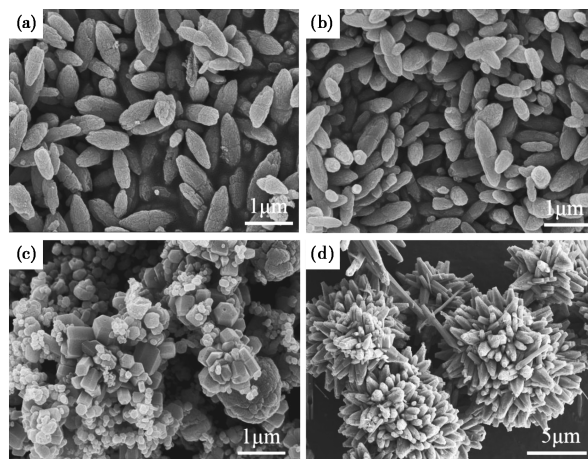


图 2 不同 pH 制备的 ZnO 的 SEM 图
[(a) ZnO-8; (b) ZnO-9; (c) ZnO-10; (d) ZnO-11]

2.3 气敏性能分析

2.3.1 工作温度对元件气敏性能的影响研究

图 3 为不同 pH 时制备的 ZnO 气敏元件在不同工作温度下对 100mg/L 三乙胺的灵敏度曲线图。从图中可看出,4 种样品的灵敏度都随着工作温度

的升高呈先上升后下降的趋势,最佳工作温度均为 340℃,此时 ZnO-8、ZnO-9、ZnO-10 和 ZnO-11 气敏元件的灵敏度分别为 40.7、90.0、48.7 和 11.4。在最佳温度下,不同 pH 合成的 ZnO 的灵敏度的大小顺序如下:ZnO-9>ZnO-10>ZnO-8>ZnO-11,这种情况可能与材料的形貌有关。一般来说,材料粒径越小,比表面积越大,灵敏度越高。从图 2 的 SEM 图中可看出,ZnO-10 样品的粒径最小,但团聚很严重;ZnO-9 的纺锤形 ZnO 粒径小于 ZnO-8 的纺锤形和 ZnO-11 的微米花型 ZnO。

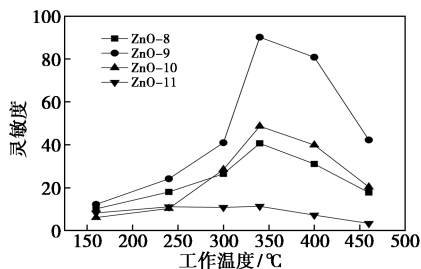


图3 不同 pH 制备的 ZnO 在不同温度下对 100mg/L 三乙胺的灵敏度曲线图

2.3.2 元件的选择性研究

图 4 为纺锤形 ZnO-9 气敏元件在 340℃ 时对 100mg/L 不同气体的灵敏度柱状图。可看出,元件对乙醇、丙酮、苯、甲醇、甲醛等气体的灵敏度均在 20 以下,而对三乙胺的灵敏度高达 90.0,远远大于其他 5 种气体,表现出良好的气体选择性。

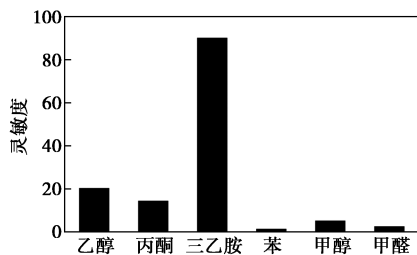


图4 纺锤形 ZnO-9 气敏元件对不同种类气体的选择性测试

2.3.3 元件的响应恢复特性及浓度对元件气敏性能的影响研究

图 5 为纺锤形 ZnO-9 在 340℃ 时对不同浓度的三乙胺的响应-恢复曲线和线性浓度曲线。响应-恢复特性是气敏元件的一个重要指标,响应和恢复时间越短越好。从图中可以看出,ZnO-9 对不同浓度三乙胺的响应和恢复速度均很快。其中对 10mg/L 三乙胺的响应-恢复时间分别为 27s 和 3s;对 50mg/L 三乙胺响应-恢复时间分别为 39s 和 5s;对 100mg/L 三乙胺响应-恢复时间分别为 30s

和 5s;对 2~100mg/L 范围内的三乙胺恢复时间都在 5s 以内。

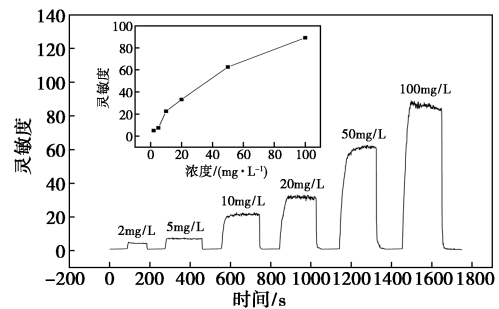
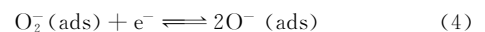
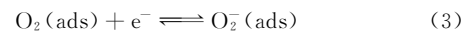
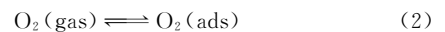


图5 纺锤形 ZnO-9 对不同浓度三乙胺的响应-恢复曲线和线性浓度曲线(插图)

内部插图为 ZnO-9 对三乙胺的线性浓度曲线。由图可见,随着三乙胺浓度的增加,灵敏度增大。在 2~10mg/L 范围内对三乙胺的灵敏度增加迅速,10mg/L 以后灵敏度增加相对减慢。这主要是因为,在一定温度下材料对气体的吸附有一个平衡,当气体在材料上的吸附达到一定值时,趋于饱和状态,再增加气体浓度,灵敏度增加幅度不大。另外,从图中可知,ZnO-9 对三乙胺的最低检出限为 2mg/L,此时灵敏度为 5.10,适合检测较低浓度的三乙胺气体。

3 气敏机理分析

ZnO 为 n 型半导体,属于表面电阻控制型。元件对气体的响应主要由元件表面活性位的数量决定。当元件暴露在空气中,吸附在材料表面的氧气分子先发生物理吸附,然后吸附氧分子通过从导带中俘获电子形成 O^{2-} 、 O^- 、 O_2^- 等离子,使导带中的电子浓度降低,电阻增大,具体吸附情况见反应式(2)、(3)和(4)。



当元件在一定温度下暴露在还原性气体中时,气体与 $O^-(\text{ads})$ 等离子反应,导致俘获的电子重新回到导带,使其电阻减小,见反应式(5)。



4 结论

采用水热法在不同 pH 下制备了不同形貌的 ZnO 粉体并测试了其气敏性能。实验发现,pH=9 时制备的纺锤形 ZnO 在 340℃ 下对三乙胺具有优良的选择性、较高的灵敏度和极佳的恢复能力,对

100mg/L 三乙胺的灵敏度达 90.0, 恢复时间为 3s, 对三乙胺的检测极限达 2mg/L, 有望成为检测低浓度三乙胺的潜在材料。

参考文献

- [1] Wang G, Peng L, Zheng Y C, et al. Novel triethylamine catalyzed S → O acetyl migration reaction to generate candidate thiols for construction of topological and functional sulfur-containing polymers[J]. RSC Advances, 2015, 5: 5674-5679.
- [2] 王潇霜, 徐桂龙, 王宜, 等. 含磷丙烯酸树脂的制备及其阻燃性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1): 186-190.
- [3] 丁丽萍, 祁欣, 王南翔, 等. 新型含双酚衍生物三枝氟硼二吡咯染料的合成及其光物理性能[J]. 合成化学, 2017, 25(7): 566-572.
- [4] 谢金明, 肖卫, 付文磊. 三乙胺对 HBE 细胞的氧化损伤作用[J]. 工业卫生与职业病, 2016, 42(3): 182-185.
- [5] Jarvinen P, Engstrom K, Riihimaki V, et al. Effects of experimental exposure to triethylamine on vision and the eye[J]. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 1999, 56(1): 1-5.
- [6] Jarvinen P. Headache and blood pressure among triethylamine-exposed foundry workers[J]. Occupational Medicine, 1998, 48(2): 113-117.
- [7] Jarvinen P, Hyvatinen L. Contrast sensitivity measurement in evaluations of visual symptoms caused by exposure to triethylamine[J]. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 1997, 54(7): 483-486.
- [8] Xu Q, Ju D X, Zhang Z C, et al. Nearroom-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 225: 16-23.
- [9] Song J X, Liu L J, Wang X F, et al. Highly efficient and stable low-temperature processed ZnO solar cells with triple cation perovskite absorber[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 13439-13447.
- [10] Peng F P, Ni Y, Zhou Q, et al. Construction of ZnO nanosheet arrays within BiVO₄ particles on a conductive magnetically driven cilia film with enhanced visible photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 690: 953-960.
- [11] Yoo J, Ahmed T, Tang W, et al. Single crystalline ZnO radial homojunction light-emitting diodes fabricated by metalorganic chemical vapour deposition [J]. Nanotechnology, 2017, 28(39): 394001.
- [12] Feng Z Y, Ma Y X, Natarajan V, et al. In-situ generation of highly dispersed Au nanoparticles on porous ZnO nanoplates via ion exchange from hydrozincite for VOCs gas sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 255: 884-890.
- [13] Zhang Y H, Liu C Y, Gong F L, et al. Large scale synthesis of hexagonal simonkolleite nanosheets for ZnO gas sensors with enhanced performances[J]. Materials Letters, 2017, 186: 7-11.
- [14] Shaikh S K, Ganbavale V V, Mohite S V, et al. ZnO nanorod based highly selective visible blind ultra-violet photodetector and highly sensitive NO₂ gas sensor[J]. Superlattices and Microstructures, 2018, 120: 170-186.
- [15] Rai P, Kwak W K, Yu Y T. Solvothermal synthesis of ZnO nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3026-3032.
- [16] Zhang G H, Deng X Y, Wang P Y, et al. Morphology controlled syntheses of Cr doped ZnO single-crystal nanorods for acetone gas sensor[J]. Materials Letters, 2016, 165: 83-86.
- [17] Li W R, Xu H Y, Yu H Q, et al. Different morphologies of ZnO and their triethylamine sensing properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 706: 461-469.
- [18] Samadipakchin P, Mortaheb H R, Zolfaghari A. ZnO nanotubes: preparation and photocatalytic performance evaluation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 337: 91-99.
- [19] Gawali S A, Mahadik S A, Pedraza F, et al. Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 704: 788-794.
- [20] Kyung H K, Yoshihara Y, Abe Y, et al. Morphological characterization of sphere-like structured ZnO-NiO nanocomposites with annealing temperatures[J]. Materials Letters, 2017, 186: 364-367.

收稿日期: 2018-10-09

欢迎订阅《化工新材料》, 邮发代号 82-816。

2020 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年