

文章编号:1671-6833(2016)02-0054-04

静电纺丝法制备钇掺杂的 ZnO 及其对丙酮的气敏特性研究

冯秋霞^{1,2}, 于 鹏¹, 王 兢¹, 李晓干¹

(1. 大连理工大学 电子科学与技术学院, 辽宁 大连 116023; 2. 大连东软信息学院 电子工程系, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 为改善 ZnO 对丙酮的气敏响应, 采用静电纺丝法, 利用 PVP/Zn(NO₃)₂·6H₂O/Y(NO₃)₃·6H₂O 等制成的前驱液, 制备了钇掺杂的 ZnO 纳米纤维, 通过 XRD、SEM 等表征手段对制备的纯 ZnO 和掺杂的 ZnO 样品进行了表征分析. 将制备的纯 ZnO 和钇掺杂的 ZnO 纳米纤维制成电阻型气体传感器. 气敏测试结果表明, Y 掺杂有效改善了 ZnO 纳米纤维对丙酮气体的敏感特性. 在 440 ℃ 时, 对 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ (体积分数) 丙酮具有良好的响应, 响应时间为 14 ~ 40 s, 恢复时间为 20 ~ 55 s, 对于 100×10^{-6} 丙酮的响应值约为 70 ($S = R_a/R_g$), 并且对于乙醇、氨气、甲醇、甲醛、甲苯、苯有较好的选择性. 同时分析了该材料对丙酮的敏感机理.

关键词: 静电纺丝法; ZnO 纳米纤维; 钇掺杂; 丙酮传感器

中图分类号: TP212 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.201511028

0 引言

近年来, ZnO 一直以其优良的电学、催化和光电性质而备受关注. 作为重要的 II-VI 族半导体材料, ZnO 已经被广泛研究. 将其应用于气敏传感器材料中, 它对多种还原性、氧化性气体具有良好的气敏响应, 比如对 CO、H₂、NH₃、丙酮等. 然而, 基于 ZnO 的传感器也存在一些问题, 比如响应低, 工作温度高, 不能测试较低浓度气体等^[1-3].

掺杂杂质元素是改善材料电学等特性的方法之一^[4], 也是增强气敏特性的方法之一^[5], 例如 SAHAV 等制备的 Al 掺杂 ZnO 的 LPG (液化石油气) 传感器, 在工作温度 300 ℃ 下, 响应增加了 1 ~ 2 个数量级^[6]. NIU 等人利用 Fe、Co 和 Cr 来改善纯 ZnO 的气敏特性, 制备得到的 ZnFe₂O₄ 对 Cl₂ 表现出较高的气敏响应和较好的选择性^[7]. 此外, Y、Pd 等金属也被用来改善 ZnO 的气敏特性, 特别是掺入 Y 元素后, ZnO 的电学、化学以及气敏特性都有明显的变化^[8-11].

笔者通过静电纺丝法对 Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维进行制备, 并对其气敏特性进行研究.

1 试验方案

实验中所有原材料都是分析纯. Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Y(NO₃)₃·6H₂O 分别提供 Zn 源及 Y 掺杂, 纯 ZnO 和 1% (原子比) 的 Y 掺杂浓度的 Y-ZnO 被同时制备. 将 1 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 与一定量的 Y(NO₃)₃·6H₂O 溶于 4 mL DMF (N, N-Dimethylformamide) 与 5 mL 乙醇中, 磁力搅拌 1 h 得到澄清溶液. 然后将 1 g PVP (polyvinyl pyrrolidone) 加入以上溶液中, 将该混合物再进行磁力搅拌 12 h, 即得到静电纺丝的前驱液, 静电纺丝前将该前驱溶液在室温下静置老化 1 h, 如图 1 所示. 在 18 kV 高压下, 针头与铝箔接收板距离为 13.5 cm 进行静电纺丝, 用推进器控制注射器的进液速度为 0.2 mL/h, 得到纯 ZnO 或 1% Y 掺杂 ZnO 纤维的前驱物. 最后将前驱物置于马弗炉中, 在空气条件下 500 ℃ 焙烧 3 h 得到白色的纳米纤维材料.

图 2 为纯 ZnO 和 1% Y 掺杂 ZnO 的扫描电镜 (SEM) 照片. 生成的纯 ZnO 纳米纤维的直径约为 300 ~ 500 nm, 掺杂 1% Y 的 ZnO 直径为 200 nm 左右, 两种纳米纤维都由几十纳米的小颗粒组装而成. 整个纳米纤维呈现多级结构, 这样的结构有利

收稿日期: 2015-11-13; 修订日期: 2016-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61176068, 61131004, 61574025, 61474012)

作者简介: 冯秋霞 (1981—), 女, 山西大同人, 大连理工大学博士生, 主要从事气敏材料及气敏传感器的研究, E-mail: fengqiuxia@neusoft.edu.cn.

引用本文: 冯秋霞, 于鹏, 王兢, 等. 静电纺丝法制备钇掺杂的 ZnO 及其对丙酮的气敏特性研究 [J]. 郑州大学学报 (工学版), 2016, 37 (2): 54-57.

于增大敏感材料的比表面积,便于气体在材料中的扩散.图 3 为 EDX 图谱,可知所得的材料中含有 Zn、O 和 Y 元素,其中 Pt 是用来增强材料导电性.

用 X 射线衍射仪(XRD)表征纯 ZnO 和质量分数 1% Y 掺杂 ZnO 的晶体物相结构如图 4 所示. ZnO 的峰较强,基本看不到含 Y 的峰,可能与掺杂量较少有关^[12-13].通过 Scherrer 公式估算得到纯 ZnO 晶粒平均尺寸为 44 nm,含质量分数 1% Y 的 ZnO 平均粒径为 37 nm,可以看出 Y 的掺杂抑制了 ZnO 晶粒的生长.

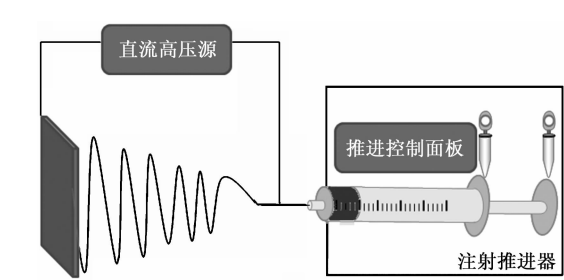


图 1 Y 掺杂 ZnO 纳米纤维装置示意图
Fig.1 Schematic view of the setup for electrospinning of the Y-ZnO nanofibers

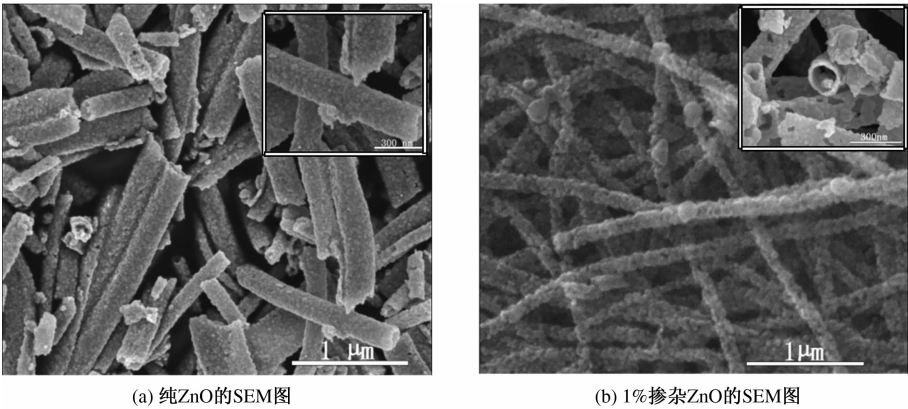


图 2 纯 ZnO 和 1%Y 掺杂 ZnO 的 SEM 图及其放大图
Fig.2 SEM images of pure and 1% Y-doped ZnO nanofibers and their high-magnification images

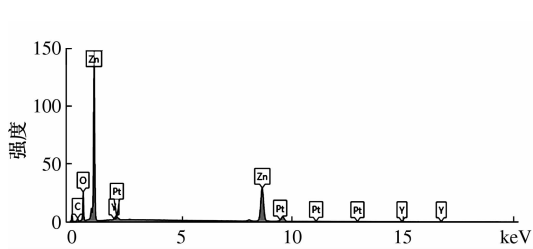


图 3 1%Y 掺杂 ZnO 的 EDX 图
Fig.3 EDX spectra of 1% Y-doped ZnO nanofibers

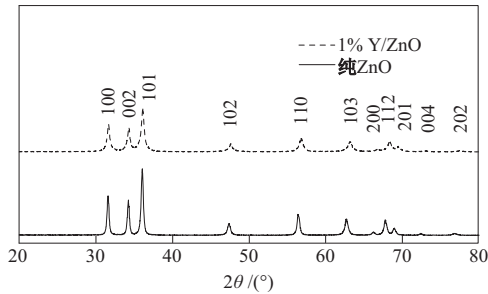


图 4 纯 ZnO 与 1%Y 掺杂 ZnO 的 XRD 对比
Fig.4 XRD patterns comparison of pure ZnO nanofibers and 1% Y-doped ZnO nanofibers

2 传感器的制备与气敏特性测试

将制备好的 ZnO 或 Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维

材料与去离子水混合均匀,均匀地涂抹在带有 2 个 Au 电极以及 Pt 引线的中空陶瓷管上,一根 Ni-Cr 加热丝可以穿过陶瓷管.将涂抹好的器件放在红外灯下干燥 5 min,然后在马弗炉中 300 ℃下焙烧 2 h,使电极与敏感材料充分接触.将加热丝的两端以及陶瓷管上的 4 个 Pt 电极引线焊接在六角底座上,制成气敏元件.将元件在 300 ℃下老化 7 d.笔者采用静态配气系统(50 L 配气箱)测试气敏元件的特性,按所需气体浓度计算出对应液体的体积,注入到测试箱内的加热丝上,液体挥发得到不同浓度的挥发性测试气体,测试数据的采集及响应计算由计算机自动控制.传感器的响应定义如公式(1)所示^[14].其中 R_a 为传感器在空气背景中的电阻, R_g 为传感器在目标气体中的电阻.

$$S = \frac{R_a}{R_g} \tag{1}$$

图 5 显示了纯 ZnO 和质量分数 1% Y 掺杂的 ZnO 在不同温度下对 100×10^{-6} 丙酮的响应对比,其中 1% Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维传感器工作电阻较大为 50 MΩ 左右,而纯 ZnO 纳米纤维传感器的电阻为 3 MΩ 左右.这可能是由于 Y 的掺杂

增加了 Zn 等缺陷, Y/ZnO 禁带宽度随着 Y 的掺杂而增加^[15]. 2 个样品起初都随着温度升高到 440 ℃ 达到了最大值响应, 随着温度进一步上升, 对丙酮的响应开始下降, 确定传感器的最佳工作温度为 440 ℃. 这个过程与敏感气体在半导体传感器表面的吸附与脱吸附过程有关, 当温度较低时敏感材料的化学活性很低, 所以响应也低, 随着温度升高, 其响应逐渐增大, 当温度太高时, 吸附的气体分子在未与敏感材料作用前由于高温而脱离其表面, 导致响应下降^[16-17].

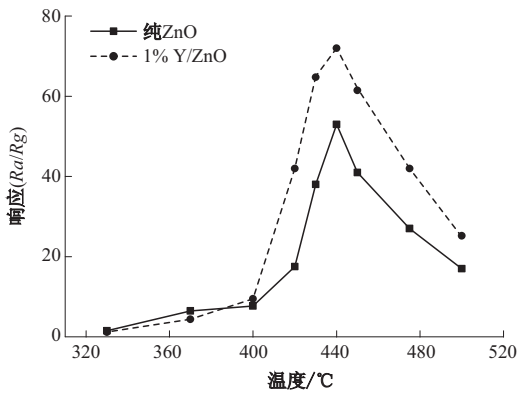


图 5 纯 ZnO 和 1%Y 掺杂的 ZnO 在不同温度下对 100×10^{-6} 丙酮的响应

Fig.5 Responses of pure and 1% Y-doped ZnO nanofibers to acetone of 100×10^{-6} at different temperatures

在 440 ℃ 下 1% Y 掺杂的 ZnO 对 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 丙酮的响应如图 6 所示. 传感器的响应时间大约为 14 ~ 40 s, 恢复时间为 20 ~ 55 s. 传感器表现出较高的响应, 比如对 100×10^{-6} 丙酮响应达到 70 左右.

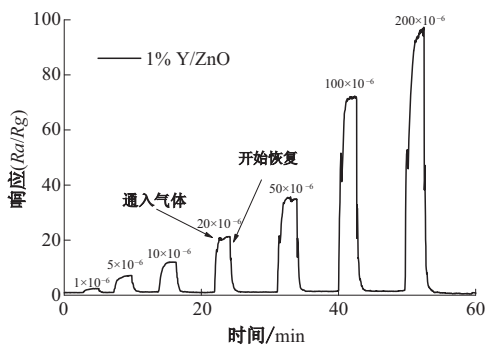


图 6 在 440 ℃ 下 1%Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维传感器对 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 丙酮的响应

Fig.6 Responses of 1% Y-doped ZnO nanofibers based sensor to acetone of $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ at 440 ℃

选择性对于气敏传感器来说非常重要, 这里分别测试了 1% Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维传感器对

体积浓度为 20×10^{-6} 的乙醇、甲醇、甲苯、苯、氨水和丙酮的响应值, 测试结果如图 7 所示, 除乙醇外, 该传感器对丙酮的响应大概是其他气体的 4 倍以上, 是乙醇的 2 倍, 具有较好的选择性.

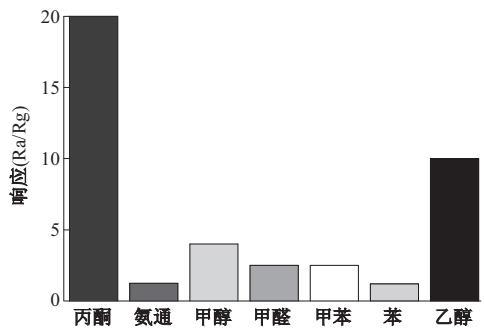


图 7 1%Y 掺杂 ZnO 对体积浓度为 20×10^{-6} 不同气体的响应

Fig.7 Responses of 1% Y-doped ZnO nanofibers to different gases of 20×10^{-6}

根据以上测试结果可以看出, 传感器响应的提高与 Y 的掺杂关系密切, 作为催化剂, Y 促进了还原性气体丙酮失去电子催化氧化为 CO_2 和 H_2O , Y 的掺杂带来了更多缺陷位, 成为响应过程中的反应活性位^[18], Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维材料所具有的多级结构使得材料比表面积增大, 也是响应得以提升的有效因素. 在本实验中, 同时也注意到随着 Y 含量升高, Y 掺杂 ZnO 纳米纤维材料的气敏响应没有进一步增大(结果未列出), 还需要在今后的工作中进一步研究.

3 结论

通过静电纺丝法成功制备了纯 ZnO 以及质量分数为 1% Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维, 并对其制备的传感器进行气敏特性的测试, 结果表明 Y 的掺杂增强了 ZnO 对 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 丙酮的响应, 同时传感器也对其他气体, 包括乙醇、氨气、甲醇、苯、甲苯、甲醛等有很好的选择性. 气敏特性的增强主要归因于 Y 的催化作用, 促进丙酮的催化氧化.

参考文献:

[1] ZHANG Y, XU J Q, XIANG Q, et al. Brush-like hierarchical ZnO nanostructures: synthesis, photoluminescence and gas sensor properties [J]. Journal of physical chemistry C, 2009, 113(9): 3430 - 3435.

[2] BAL A K, SINGH A, BEDI R K. Characterization and ammonia sensing properties of pure and modified ZnO films [J]. Applied physics A, 2010, 103(2): 497 - 503.

- [3] YOUN S K, RAMGIR N, WANG C Y, et al. Catalyst-free growth of ZnO nanowires based on topographical confinement and preferential chemisorption and their use for room temperature CO detection [J]. *Journal of physical chemistry C*, 2010, 114(22): 10092 – 10100.
- [4] 李洪涛,王彪,邹惠博. Y 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的高温电学性能[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2014, 35(4): 45 – 47.
- [5] YAMAZOE N. New approaches for improving semiconductor gas sensors [J]. *Sensors and actuators B*, 1991 (5): 7 – 19.
- [6] SAHAY P P, NATH R K. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2008, 133(1): 222 – 227.
- [7] NIU X S, DU W P, DU W M. Preparation and gas sensing properties of ZnM_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2004, 99(2/3): 405 – 409.
- [8] WEI S H, YU Y, ZHOU M H. CO gas sensing of Pd-doped ZnO nanofibers synthesized by electrospinning method [J]. *Materials letters*, 2010, 64(21): 2284 – 2286.
- [9] JIA T K, WANG W M, LONG F, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of Y-doped and Tb-doped ZnO nanocrystals [J]. *Materials science & engineering, B: advanced functional solid-state materials*, 2009, 162(3): 179 – 184.
- [10] KAUR R, SINGH A V, SEHRAWAT K, et al. Sol-gel derived yttrium doped ZnO nanostructures [J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2006, 352(23/25): 2565 – 2568.
- [11] SON D H, KIM D H, KIM J H, et al. Effects of addition of Ta and Y ions to InZnO thin film transistors by sol-gel process [J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2013, 13(6): 4211 – 4215.
- [12] ZHENG J H, SONG J L, JIANG Q, et al. Enhanced UV emission of Y-doped ZnO nanoparticles [J]. *Applied surface science*, 2012, 258(18): 6735 – 6738.
- [13] HEO S, SHARMA S K, LEE S, et al. Effects of Y contents on surface, structural, optical, and electrical properties for Y-doped ZnO thin films [J]. *Thin solid films*, 2014(558): 27 – 30.
- [14] YAO P J, WANG J, CHU W L, et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ materials and their formaldehyde gas-sensing properties [J]. *Journal of materials science*, 2012, 48(1): 441 – 450.
- [15] WANG P, HE J F, GUO L X, et al. The electronic structures and optical properties of yttrium-doped zinc oxide with zinc interstitial defects calculated by first-principles [J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2015(36): 36 – 42.
- [16] YAMAZOE N, FUCHIGAMI J, KISHIKAWA M, et al. Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 [J]. *Surface science*, 1979, 86(2): 335 – 344.
- [17] GHASDI M, ALAMDARI H. CO sensitive nanocrystalline LaCoO_3 perovskite sensor prepared by high energy ball milling [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2010, 148(2): 478 – 485.
- [18] LIU L, LI S C, ZHUANG J, et al. Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2011, 155(2): 782 – 788.

Preparation and Acetone Sensitivities of Y-doped ZnO Nanofibers by Electrispinning

FENG Qiuxia^{1,2}, YU Peng¹, WANG Jing¹, LI Xiaogan¹

(1. School of Electronic Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. Department of Electronic Engineering, Dalian Neusoft University of Information, Dalian 116023, China)

Abstract: To improve the sensing properties of ZnO to acetone, Y-doped ZnO nanofibers have been successfully synthesized by an electrospinning method which used $\text{PVP}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et al as the precursor. The samples of pure and Y-doped ZnO nanofibers were characterized by XRD, SEM et. The resistive – type gas sensors were fabricated using the as – prepared pure and Y-doped ZnO nanofibers. Sensing properties of the sensors were investigated. The results obtained have shown that the sensing properties of ZnO nanofibers to acetone were effectively improved by Y doping. At 440 °C, the sensors based on Y-doped ZnO showed high response to acetone of $1 - 200 \times 10^{-6}$ with response time of 14 – 40 s and recovery time of 20 – 55 s. The response to acetone of 100×10^{-6} can reach to as high as 70 ($S = R_a/R_g$). It also showed good selectivity to several potential interferent gases such as ethanol, ammonia, benzene, formaldehyde, toluene, and methanol. The sensing mechanism was briefly discussed.

Key words: electrospinning; ZnO nanofibers; Y dopant; acetone sensor