

建筑环境下基于 ZnO 纳米线甲醛气体检测传感器的研究

张阿梅

(西安外事学院工学院, 西安 710077)

摘要: 为了检测建筑物室内甲醛, 用 ZnO 纳米线作为监测甲醛的目标物。以氯化锌 (ZnCl_2) 和柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) 为原料, 使用水热法合成 ZnO 纳米线, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对制备出的 ZnO 纳米线的晶体结构和微观形貌进行表征。结构表征结果表明, 所制备出的 ZnO 纳米线结晶良好、纯度较高, 平均直径为 (39 ± 10) nm, 其长度约为 400 nm, 且分散良好。将所制备的 ZnO 纳米线涂覆在陶瓷管上, 组装成气敏元件并对其进行系统的气敏特性研究。气敏检测结果表明, 基于 ZnO 纳米线的气体传感器对 HCHO 气体具有优异的气敏性能。该传感器在 125 °C 时对 50×10^{-6} 的 HCHO 气体获得最大灵敏度 15.2, 同时展现出了优良的稳定性、重现性以及选择性。

关键词: 室内环境; 甲醛检测; ZnO 纳米线; 气体传感器

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2020)10-1857-06

Study on Formaldehyde Gas Detection Sensor Based on ZnO Nanowires in Building Environment

ZHANG Aimei

(College of Engineering, Engineering College of Xi'an External Affairs Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract: In order to detect the formaldehyde content in building interiors, ZnO nanowire was used as the target for monitoring formaldehyde. ZnO nanowires were synthesized by hydrothermal method using zinc chloride (ZnCl_2) and sodium citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) as raw materials. The crystal structure and micromorphology of the prepared ZnO nanowires were analyzed by XRD, SEM and EDS. Structural characterization results show that the prepared ZnO nanowires have good crystallinity and high purity, with an average diameter of (39 ± 10) nm, a length of about 400 nm, and good dispersion. As-prepared ZnO nanowires were brushed-coated on a ceramic tube, assembling into a gas sensor, and investigated systematic gas-sensing properties of sensor. The gas sensing test results show that the ZnO nanowire-based gas sensor has excellent gas-sensitivity properties to HCHO gas, and obtain a maximum sensitivity of 15.2 to 50×10^{-6} HCHO gas at the optimal working temperature of 125 °C. In addition, it has good stability, reproducibility and selectivity.

Key words: indoor environment; formaldehyde detection; ZnO nanowire; gas sensor

0 引 言

随着工业化进程的不断加快, 基础设施建造、交通能源、化工生产过程中排放的有毒有害气体越来越多, 导致环境污染日益加重。而在建筑环境中, 甲醛污染日益严重, 在室内装修过程中, 各种类型的建筑复合材料产生的甲醛污染尤为隐蔽和持久。甲醛 (HCHO) 是一种常见的具有刺激性气味的强毒性气体, 会在房屋装修、化工生产过程中大量产生^[1-2]。目前国家逐渐倡导绿色建筑使用理念, 建筑甲醛监测与检测变得越来越重要^[3-4]。绿色建筑的发展不仅仅体现在建筑绿色环保节能上, 也体现在如何监测、检测、控制建筑室内甲醛上。因此, 为了保护人们的身体健康, 在某些建筑环境 (例如新房、办公室和化工厂) 中检测甲醛浓度变得非常必要。由金属氧化物半导体材料制备的气体传感器因具有优异的气体传感特性, 在监测这些有害气体方面发挥着越来越重要的作用^[5-6]。例如, 用于甲醛的检测的金属氧化物传感器阵列和模式识别系统等相

关技术已经获得了较高的准确度^[7]。

氧化锌(ZnO)是一种常见的金属氧化物半导体材料^[8]。纳米级的氧化锌因为具备了隧穿效应以及小尺寸效应继而呈现出良好的光催化、磁学以及气敏等材料特性,所以能够在气体传感器领域得到有效应用^[9-10]。然而,基于氧化锌材料制备的气体传感器仍然存在着工作温度高(200 °C以上)、灵敏度差等缺点。并且高温工作也意味着更高的能耗、更低的安全性以及更差的稳定性,这些都限制了氧化锌气体传感器的实际应用^[11]。因此研发具有更优结构的氧化锌气敏材料,已经成为当前及今后科研工作者的研究重点。

本文采用水热合成的方法制备 ZnO 纳米线,并采用 XRD、SEM 和 EDS 等测试表征方法对 ZnO 纳米线的晶体结构、微观形貌和元素组成进行表征。同时,利用 WS-30A 气敏测试系统对其 HCHO 的气敏特性进行了测试,并探讨了其气敏反应机理。通过深入研究其气敏性,讨论并展望在未来建筑中使用该种材料监测甲醛的可行性。

1 实验

1.1 ZnO 纳米线的制备

氯化锌(ZnCl_2 , 98%)和柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 99%)从国药化学试剂有限公司购买。取 0.2 g ZnCl_2 和 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 依次加入盛有 40 mL 去离子水的烧杯中,磁力搅拌 30 min 使得药剂充分溶解并形成乳状溶液。然后将溶液转移到 200 mL 的不锈钢高压釜中,并将其放置于烘箱中在 160 °C 的温度下保持 12 h。待反应完成后,将水热产物进行离心,并用去离子水和乙醇反复洗涤以除去表面杂质,在 60 °C 的电子炉中干燥 8 h。最后在 400 °C 下热处理 4 h,即可获得 ZnO 纳米线气敏材料。

1.2 ZnO 纳米线的结构表征

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)对制备的 ZnO 纳米线的晶体结构进行表征,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,测试衍射角为 10°~90°。利用配有 X 射线能谱仪的 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜分析样品表面特征情况,利用 EDS 表征材料元素分布情况。

1.3 气体传感器制造

将制备好的 ZnO 纳米线与乙醇在研钵中研磨以形成白色糊状物,然后将这些糊状物均匀地涂覆在陶瓷管表面。将 Ni-Cr 加热丝穿过陶瓷管并焊接在基座的加热电极上,然后将铂金导线和金电极相连并焊接在基座的四个测量电极上。最后,把制备好的气体传感器件放置在老化台上老化 24 h。

1.4 气敏测试过程

本实验所有材料的气敏特性检测全部通过 WS-30 A 气敏测量系统来测试,灵敏度 R 定义为: $R = R_a/R_g$ (还原性气体)或 $R = R_g/R_a$ (氧化性气体), R_a 和 R_g 分别为空气和气体中的电阻。气体传感器接触(脱离)被测气体使得阻值在其总阻值 10%~90% 所用的时间定义为响应(恢复)时间。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌

ZnO 纳米线的物相表征如图 1 所示。图中显示 ZnO 的三强衍射峰(100)、(002)和(101)对应于六角纤锌矿的晶体结构所有衍射峰与(JCPDS card No. 36-1451)相符合,并且 ZnO 沿(101)晶面择优取向生长。没有其他额外的衍射峰的出现,说明实验得到的 ZnO 纳米线具有较高的纯度^[12]。并且因为主要衍射峰所呈现出来的特点是具有较高的强度并且峰狭窄,进一步说明 ZnO 纳米线的结晶优良。

图 2 为 ZnO 的 SEM 照片和 EDS 谱图。扫描电镜照片表明 ZnO 纳米线的平均直径约为 $(39 \pm 10)\ \text{nm}$,

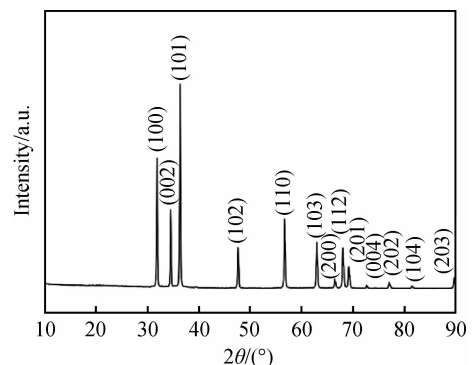


图 1 ZnO 纳米线的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO nanowires

其长度约为 400 nm, 具有较大的长径比以及比表面积。材料分散性良好, 无明显的团聚现象, 纳米线间布满较大的空隙, 对于被监测气体的快速扩散具有较好的促进作用。EDS 能谱显示, 材料只包含 Zn 和 O 两种元素, 无其他元素的存在, 这也就进一步说明, 所制备的 ZnO 纳米线具有较高的纯度, 这与 XRD 的分析结果相一致。

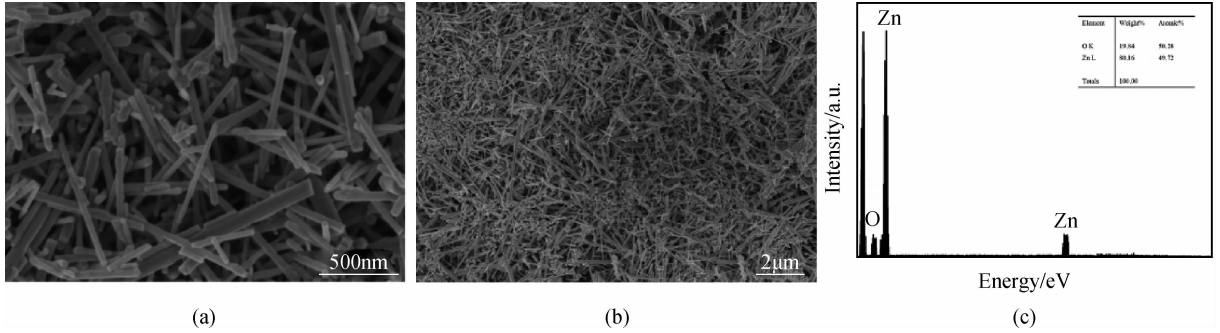


图 2 ZnO 纳米线的 SEM 照片(a,b)和 EDS 谱图(c)

Fig. 2 SEM images (a,b) and EDS spectrum (c) of ZnO nanowires

2.2 气敏性能

在对气体传感器性能进行评价的过程中, 工作温度作为重点指标而存在。图 3 (a) 所示为 ZnO 纳米线在不同工作温度条件下对体积分数为 50×10^{-6} 的甲醛气体的动态响应-恢复曲线。ZnO 纳米线电阻值随着 HCHO 气体的进入而不断降低并最终稳定。而当排出体系内的 HCHO 气体后, ZnO 纳米线的电阻值恢复到初始电阻, 说明材料表现出良好的可逆性, 具有较好的吸附和脱附效应。随着温度的升高, ZnO 纳米线的电阻变化比值 (R_g/R_a) 呈现先增加后减小的趋势, 这与 n 型半导体材料电阻值的变化特点基本吻合。

图 3(b) 所示为 ZnO 纳米线对 50×10^{-6} 的甲醛气体灵敏度与工作温度之间的关系。图中表示, ZnO 纳米线对 HCHO 气体的灵敏度随着温度的升高先增加后减小, 在 125°C 达到最大值 15.2。这与 HCHO 气体在 ZnO 纳米线表面的吸附与解吸速率有关。低温情况下, 材料表面活性不高, 可以提供给 HCHO 气体的活性位点较少, 吸附气体的数量不够, 材料无法表现出较高的灵敏度。通过不断提高工作温度, 材料表面的吸附活性位点逐渐增加, 材料表面吸附的氧种类与 HCHO 反应加剧, 进而使得材料灵敏度增加。然而, 当温度进一步增高时, 由于材料表面吸附解吸速率都增加, 导致 ZnO 纳米线表面对 HCHO 气体在吸附过程中出现了浓度降低的情况, 导致材料灵敏度也不断下降, 因此当温度超过 125°C , 灵敏度就会呈现随着温度增高而下降的趋势^[13]。综上所述, 本实验将 125°C 作为 ZnO 纳米线的最佳工作温度。

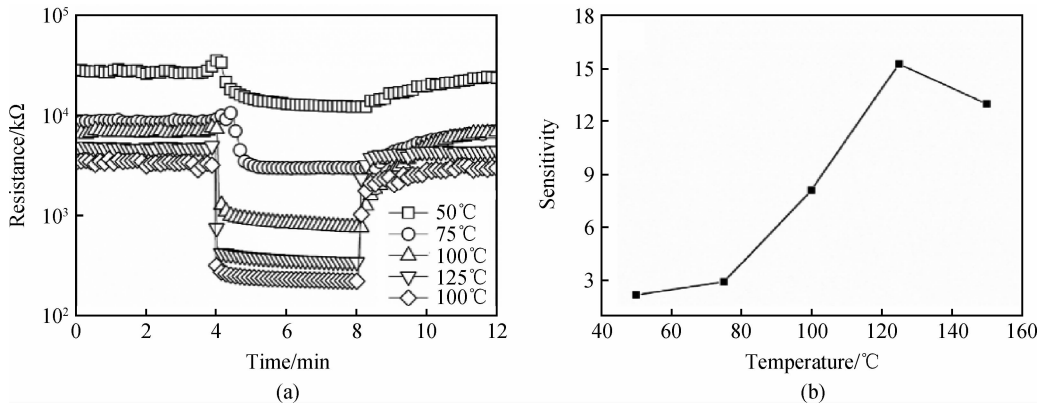


图 3 (a) ZnO 纳米线在不同工作温度条件下对 50×10^{-6} HCHO 气体的响应-恢复曲线;
(b) 灵敏度与工作温度之间的关系曲线

Fig. 3 (a) Response-recovery curves of ZnO nanowires to 50×10^{-6} HCHO at different operating temperatures; (b) relationship between the response and operating temperature

图 4 所示为 ZnO 纳米线在工作温度 125 °C 时对不同浓度 HCHO 气体的响应-恢复曲线。从图中可以看出,通入不同浓度的 HCHO 气体,材料的电阻都可以迅速下降并最终稳定。且不同浓度的 HCHO 气体被排出后,材料的电阻值能够得到有效回复,说明其重现性与稳定性较好,材料在此温度时,对 HCHO 气体的吸附和脱附能力较强。从图中可以看出,随着 HCHO 浓度的增加,ZnO 纳米线对 HCHO 气体的灵敏度也呈增加趋势。这主要是因为随着 HCHO 浓度的增加,参与气敏反应的气体分子数量增多,电子转移的数量也增加,使得电阻值不断降低,灵敏度不断增大^[14]。通过该测试,可以证明 125 °C 的工作温度下,该材料对建筑室内较高浓度的 HCHO 具有较好的反应灵敏度,能快速反应、识别和预警 HCHO 有害气体。

图 5 为 ZnO 纳米线在工作温度 125 °C 时对不同浓度的 HCHO 气体响应/恢复时间。实验结果表明,随着 HCHO 浓度的增加,ZnO 纳米线对 HCHO 的响应时间逐渐减少,这是由于随着 HCHO 气体浓度的上升,参与气敏反应的 HCHO 分子数量增多,甲醛气体与材料表面接触几率增大,导致气敏反应速度加快,响应时间变短,所有反应均在 30 s 内完成。然而,恢复时间随着 HCHO 气体浓度的升高不断增加,这是由于 HCHO 气体的浓度越大,吸附到气敏材料表面参与反应的 HCHO 气体数量也越多,因此造成解吸逐渐变难,使得恢复时间增加^[15],所有解吸均在 1 min 内完成。因此,综上所述,材料的反应时间与 HCHO 浓度成正比关系,而解吸时间与浓度成反比。

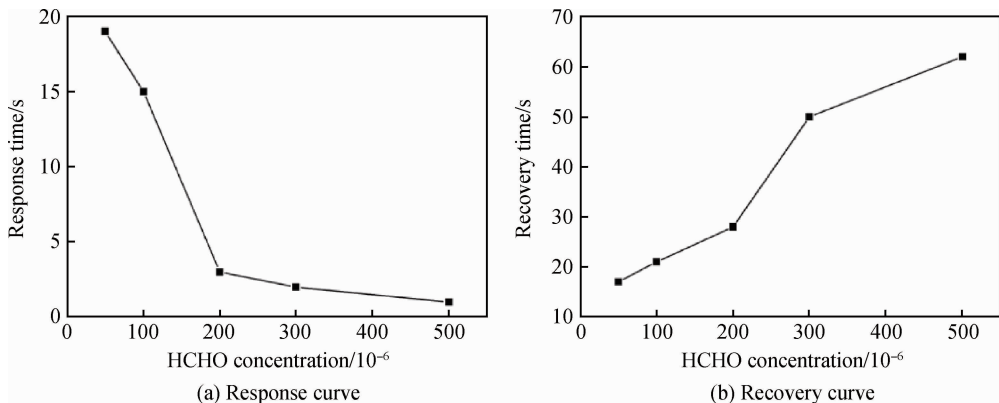


图 5 ZnO 纳米线在 125 °C 对不同浓度 HCHO 气体的响应-恢复时间

Fig. 5 Response and recovery time of ZnO nanowires to different concentrations of HCHO gas at 125 °C

图 6(a) 为 ZnO 纳米线对体积分数为 50×10^{-6} HCHO 气体进行连续重复检测的响应-恢复曲线的,得到的结果表明,在气敏方面,材料的性能基本相同,这说明所制备的 ZnO 纳米线对 HCHO 气体具有良好的检测稳定性和可重复性,可以满足气体传感器对室内建筑实际环境应用的需求。图 6(b) 为 ZnO 纳米线在工作温度 100 °C 时对 0.0050% HCHO、NH₃、SO₂、CH₃OH 和 C₂H₅OH 的气体选择性考察,实验结果表明所制备的气敏材料对 HCHO 气体的灵敏度远超 NH₃ 等其他气体,能够达到有效检测建筑甲醛体系的效果。

2.3 气敏机理分析

ZnO 是一种典型的 n 型氧化物半导体,在不同气体环境氛围内,其电阻会发生变化。如图 7 所示表面电子耗尽层理论已被广泛用于解释气敏反应机理^[16]。

当基于 ZnO 纳米线的气敏元件处于空气中时,空气中大量的氧气分子会吸附在 ZnO 纳米线的表面,并形成各种形式的氧分子(O₂⁻、O⁻ 和 O²⁻),这些氧分子从材料表面的导带中捕获电子,使得材料的电子浓度

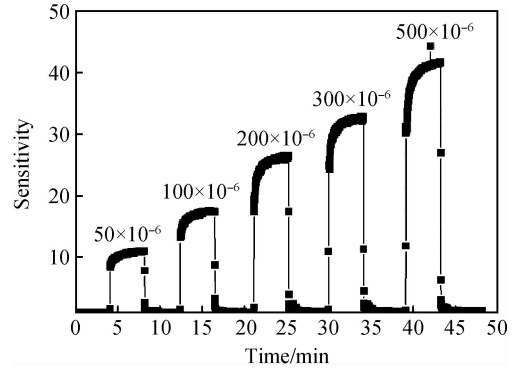


图 4 ZnO 纳米线在工作温度 125 °C 时对不同浓度甲醛的响应-恢复曲线

Fig. 4 Real-time response and recovery curves of the sensor based on ZnO nanowires to different HCHO concentration at 125 °C

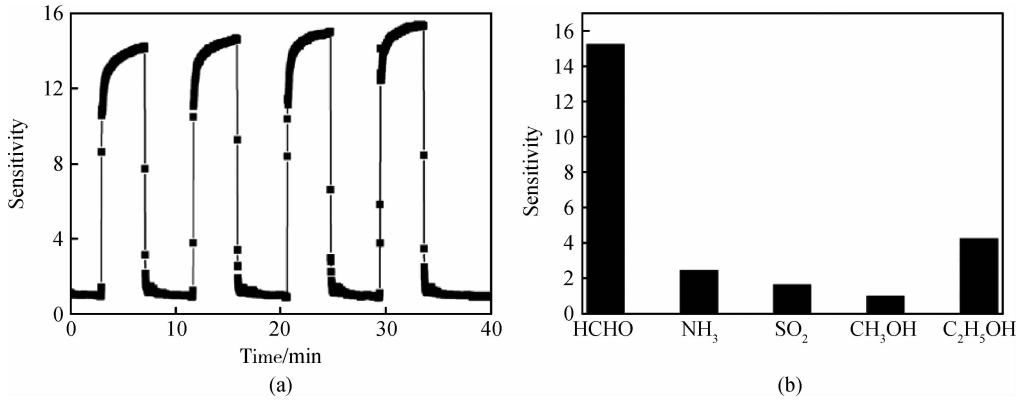


图 6 (a) ZnO 纳米线在 125 °C 对 50×10^{-6} HCHO 气体的 4 个响应-恢复曲线;
(b) ZnO 纳米线在 125 °C 对不同气体的灵敏度

Fig. 6 (a) Four response and recovery curves of ZnO nanowires to 50×10^{-6} HCHO at 125 °C ; (b) sensitivity of ZnO nanowires to different gases at 125 °C

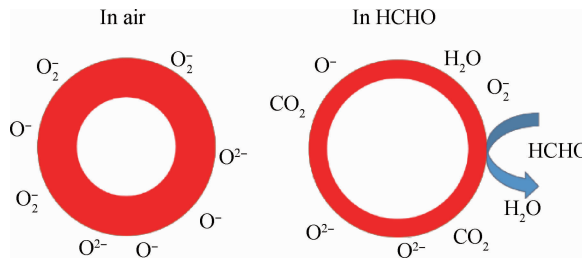
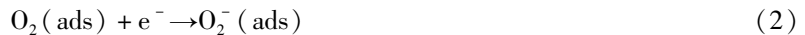


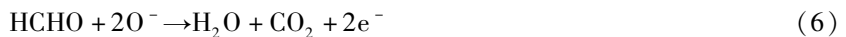
图 7 ZnO 纳米线检测 HCHO 气体的气敏机理图

Fig. 7 Schematic diagram of gas sensing mechanism for ZnO nanowires to HCHO

下降,电阻上升^[17]。吸附氧的种类由工作温度决定,当温度低于 100 °C 时,材料表面的吸附氧主要以 O_2^- 存在;当温度介于 100 ~ 300 °C 时,材料表面的吸附氧以 O^- 存在;当温度高于 300 °C 时,材料表面的吸附氧主要以 O^{2-} 存在。该气体传感器的最佳工作温度为 100 °C,其化学反应方程式为^[18]:



当体系通入 HCHO 气体时,HCHO 会与吸附在材料表面的氧分子发生反应,生成水和二氧化碳。使得吸附在材料表面的氧分子释放电子回到 ZnO 的导带,增大材料的电子浓度,使得材料电阻下降。其化学反应方程式为^[19]:



当排出体系中的 HCHO 气体,HCHO 气体分子从 ZnO 纳米线表面脱附,新鲜的氧重新吸附在材料表面,氧分子重新从 ZnO 纳米线导带中捕获电子,材料载流子浓度减少,使得气敏原件电阻增大,逐渐恢复至初始值^[20]。

通过上述的材料测试分析,ZnO 纳米线材料能够用于建筑环境下检测室内甲醛。通过简易低价的水热合成的方法,制备 ZnO 纳米线。该传感器能对甲醛做到迅速响应,一旦室内甲醛超标,在 10 s 内能够快速报警,帮助人们逃离有毒有害气环境,为未来环保建筑提供一种实时检测的新思路。此外,本实验中所制备的材料对不同浓度 HCHO 的灵敏度、反应时间和恢复时间存在差异,因此在今后的 HCHO 传感器研发过程中,

需要充分考虑在不同浓度下,如何最大限度发挥材料特性。如果能够根据材料的特性最大限度发挥该材料在建筑物中监测、检测和预警甲醛的作用,将有利于今后绿色建筑的发展,也关系到人们的身体健康。

3 结 论

(1)本文通过水热合成的方法,以氯化锌(ZnCl_2)和柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)为原料,成功合成 ZnO 纳米线。结构表征结果表明,ZnO 纳米线结晶良好、纯度较高,平均直径为(39 ± 10) nm,其长度约为 400 nm,且分散良好,材料间存在较大的空隙便于被监测气体的进入。

(2)气敏检测结果表明 ZnO 纳米线对 HCHO 气体展现出优良的气敏特性,响应时间与恢复时间较短。ZnO 纳米线在工作温度 125 °C 时获得对 HCHO 气体的最大灵敏度。随着 HCHO 气体体积分数的增加,气体灵敏度呈现上升的趋势,同时表现出对 HCHO 气体良好的稳定性、重现性以及选择性。

(3)基于 ZnO 纳米线的气体传感器可以满足对室内建筑高浓度甲醛气体的快速高灵敏度效应。在 125 °C 的工作温度下,其灵敏度与甲醛的浓度呈现正比关系。

(4)未来对室内建筑安装气体传感器对房间内的有毒有害气体进行检测,在最佳工作温度下,通过甄别不同的反应时间,来估算室内甲醛的浓度范围值,对于建筑室内的甲醛监测和检测具有较好的效果。该种材料制作的传感器能及时预警室内甲醛污染,满足人们对健康生活的需求。

参 考 文 献

- [1] Zhu K, Ma S Y, Tie Y, et al. Highly sensitive formaldehyde gas sensors based on Y-doped SnO_2 hierarchical flower-shaped nanostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 938-944.
- [2] 万欣娣,杨艳娟,白召军,等. $\text{TiO}_2/\text{Cu-TiO}_2$ 复合材料的制备及其对甲醛降解性能的研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(10): 91-95.
- [3] 彭绍琴,江风益,李越湘. N 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及其可见光降解甲醛[J]. *功能材料*, 2005(8): 1207-1209.
- [4] 杨振洲,蔡同建. 室内甲醛的危害及其预防[J]. *中国公共卫生*, 2003, 19(6): 765-768.
- [5] Li N, Fan Y, Shi Y, et al. A low temperature formaldehyde gas sensor based on hierarchical SnO/SnO_2 nano-flowers assembled from ultrathin nanosheets: synthesis, sensing performance and mechanism[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 294: 106-115.
- [6] 崔景慧,李 强,夏金锋,等. 半导体金属氧化物气体传感器灵敏性的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2013, 34(3): 387-393.
- [7] 张良谊,温丽菁,周 峰,等. 用于测定空气中甲醛的电子鼻[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(8): 1381-1384.
- [8] 张艳辉,田彦文,赵迎宪,等. 半导体氧化锌的制备及其光催化性能研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2008(1): 63-66.
- [9] Kim H, Pak Y, Jeong Y, et al. Amorphous Pd-assisted H_2 detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 460-468.
- [10] 陈新亮,陈 莉,周忠信,等. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 氧化物异质结太阳能电池的研究进展[J]. *物理学报*, 2018, 67(11): 118401.
- [11] 邹 平,洪长翔,奚红娟,等. 氧化锌基乙醇气体传感器研制及特性研究[J]. *传感技术学报*, 2018, 31(10): 22-25.
- [12] 顾乐华. Ag 负载 ZnO 复合材料的制备及对亚甲基蓝的光催化降解[J]. *印染*, 2019, 21: 42-26.
- [13] 宣天美,尹桂林,葛美英,等. 纳米 ZnO 气敏传感器研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 1: 132-136.
- [14] 张覃轶,谢长生,李登峰,等. 基于纳米 ZnO 气体传感器阵列的乙醇,丙酮,苯,甲苯,二甲苯的识别研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 19(3): 552-554.
- [15] 徐甲强,王焕新,张建荣,等. 微波水解法制备纳米 ZnO 及其气敏特性研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(6): 1441-1445.
- [16] Xu H Y, Liu X L, Cui D L, et al. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 114: 301-307.
- [17] Zhu L, Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 267: 242-261.
- [18] Sankar Ganesh R, Navaneethan M, Patil V L, et al. Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 672-683.
- [19] 王文达,高翻琴,刘建霞. Co 掺杂 ZnO 纳米结构的合成及其气敏特性[J]. *微纳电子技术*, 2016, 53(3): 188-194.
- [20] Drobek M, Kim J H, Bechelany M, et al. MOF-based membrane encapsulated ZnO nanowires for enhanced Gas sensor selectivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 8323-8328.