

# 单分散 Au/ZnO 纳米球的可控制备及气敏性能研究

徐甲强,师瑛,董喆,王晓红,向群

(上海大学 理学院化学系;创新能源与传感技术实验室,上海 200444)

**摘要:**以二水合醋酸锌和二甘醇为原料,采用微波法制备 ZnO 单分散纳米球;采用柠檬酸还原法制备 Au 纳米颗粒,并通过静电作用将金纳米颗粒修饰在 ZnO 纳米球上制备 Au/ZnO 气敏材料.XRD 结果证明了多晶 ZnO 的形成以及金属 Au 的成功修饰;FESEM 和 TEM 观察到 ZnO 单分散纳米球由纳米颗粒组装而成,粒径约 280 nm;PL 光谱对合成材料的晶体缺陷进行了提取,在此基础上深入讨论了 Au/ZnO 的增敏机理.气敏测试结果显示,Au/ZnO 纳米球比未修饰的 ZnO 纳米球对丙酮具有更好的选择性与更低的检测温度,在体积分数为  $1 \times 10^{-6}$  下仍具有较好的气敏响应.

**关键词:**氧化锌;Au 纳米颗粒;敏感机理;丙酮传感器

**中图分类号:**TP212.2

**文献标志码:**A

丙酮作为重要的溶剂和有机合成原料,属于易制毒和易制爆危险化学品,在常温下就具有很高的挥发性,吸入丙酮可能会造成人体肝、肾和胰腺等器官的损害<sup>[1]</sup>.此外,丙酮也是人体代谢的一种产物,是被普遍认可的糖尿病生物标志物<sup>[1-2]</sup>[健康人呼出的丙酮 $<0.9 \times 10^{-6}$ (体积分数,下同),糖尿病人 $>1.8 \times 10^{-6}$ ].因此,对丙酮气体的检测具有重要意义.

金属氧化物气体传感器由于灵敏度高、响应恢复快、成本低、容易实现微型化等优点,已得到广泛应用.其中,ZnO 气敏材料拥有较大的禁带宽度值(3.37 eV)和较低的室温激子结合能(60 meV),在工作条件下能够保持稳定的物理、化学性质,一直是优良的气敏材料<sup>[3-4]</sup>.除了形貌和结构等自身参数能够影响敏感材料的气敏特性以外,贵金属 Au 纳米粒子的修饰改性也被证明是提高材料气敏特性直接有效的方法<sup>[5-9]</sup>.经过 Au 修饰的 ZnO 不但响应恢复速度快,而且对低浓度气体表现出较高的选择性和长久稳定性<sup>[10-12]</sup>.研究发现这种增敏效应主要来自两个方面:(1) Au 纳米粒子的溢流效应;(2) Au 和 ZnO 之间肖特基势垒的形成<sup>[11-14]</sup>.然而,通常研究者只是应用这种耗电层模型来解释增敏原因,却极少给予直接的数据支持.这为人们更深入、科学地探索增敏机理,制备性能更加优异的气敏材料带了极大的不便.

本研究不仅制备出气敏性能优异的 Au/ZnO 纳米材料,同时结合 PL 光谱等测试手段探究了 Au 纳米颗粒修饰 ZnO 的增敏机理,为研究金属氧化物增敏机理开拓了一种新思路.

## 1 实验部分

### 1.1 ZnO 纳米球、Au/ZnO 纳米材料的制备

将 0.66 g 二水合醋酸锌 $[Zn(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O]$ 加入到 40 mL 二甘醇中,并在室温下持续搅拌至充分混合后待用(溶液 1).Au 纳米颗粒(Au NPs)的制备采用柠檬酸钠还原法.在 1.5 mL 0.01 mol/L 的  $HAuCl_4$  溶液中加入 100 mL 去离子水搅拌均匀,油浴加热至 100 °C 沸腾,再加入 4 mL 0.01 mol/L 的柠檬酸钠溶液,在 90 °C 条件下反应 30 min 结束,得到紫红色溶液.待自然冷却至室温后,使用 0.1 mol/L 的 NaOH

收稿日期:2018-04-19;修回日期:2018-05-23.

基金项目:国家自然科学基金(61671284;U1704255)

作者简介:徐甲强(1963-),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,研究方向为气体传感器,E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

通信作者:向群(1963-),女,上海人,上海大学副教授,博士,研究方向为气体传感器,E-mail: shinexq@shu.edu.cn.

溶液调节 pH 至 13,得到 Au NPs 溶胶(溶液 2)。

**ZnO 纳米球制备:**将上述溶液 1 转移到 100 mL 三口烧瓶中,在 160 °C 条件下反应 20 min(加热频率 300 W)。待三口烧瓶的温度自然冷却到室温后,将得到的白色沉淀用水和无水乙醇交替离心洗涤多次,并放在烘箱中干燥。最后,将干燥后得到的粉末放在马弗炉内在 500 °C 条件下煅烧 2 h,得到 ZnO 纳米球。

**Au/ZnO 纳米材料制备:**取 40 mg ZnO 纳米球加入 25 mL 去离子水和 1.25 mL Au NPs,超声分散后静置 24 h。将得到的紫红色沉淀,用水和无水乙醇交替离心洗涤多次,并放在烘箱中干燥。最后,将干燥后得到的粉末放在马弗炉内 500 °C 下煅烧 2 h,得到 Au/ZnO 纳米材料。

## 1.2 气体传感器的制作

采用 WS-30A 型(郑州炜盛电子科技有限公司)气敏测试仪。气体传感器的制作过程如下:首先,将适量样品和松油醇放在玛瑙容器中混合均匀,充分研磨后调成糊状混合物,均匀涂在带有铂金电极的陶瓷管上,室温晾干后放入马弗炉中 450 °C 煅烧 2 h。为了提高传感器的稳定性,待其冷却后安装 Ni-Cr 加热丝(如图 1a),并将四根铂线焊接入元件底座,置于老化台上在测试条件下老化 5 d,制成旁热式气敏元件<sup>[15]</sup>。

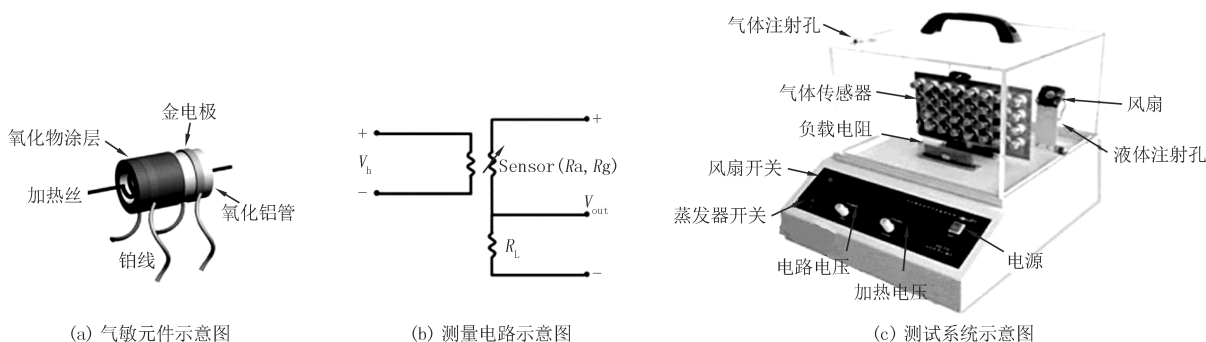


图 1 气敏元件结构、测量电路及测试系统示意图

Fig.1 The sketch of the gas sensor structure, the measuring electric circuit and the test system

传感器的测量电路如图 1b 所示,通过改变加热电压( $V_h$ ),可以调整传感器的工作温度。电路电压( $V_c$ )设置为 5 V,负载电阻( $R_L$ )与气体传感器串联在一起,输出电压( $V_{OUT}$ )为负载电阻上的电压。如图 1c 所示,通过 WS-30A 气体传感测量系统测定所制备的样品的气敏性能,气体传感器的响应灵敏度用  $S$  表示,被定义为<sup>[16]</sup>:  $S = R_a/R_g$ ,其中  $R_g$  为气体传感器在待测气体中的电阻值, $R_a$  为气体传感器在空气中电阻值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备材料的结构表征

采用 DX-2700 衍射仪对合成样品进行了晶体衍射分析。图 2 为 ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料的 XRD 分析结果,可以看出衍射峰位置与 ZnO(PDF # 36-1451)的衍射峰一一对应,为六方纤锌矿晶体结构。样品衍射图谱中无杂质峰出现,且衍射峰比较尖锐,说明材料结晶性较好,物相单一。强衍射峰位置  $2\theta$  为 31.8°、34.5° 及 36.5°,分别对应 ZnO 的 (100)、(002) 及 (102) 晶面衍射峰<sup>[7,17]</sup>。对比 ZnO 纳米球的衍射曲线,Au/ZnO 纳米材料的衍射曲线中增加了其他衍射峰,经鉴定,这些衍射峰归属于 X 射线对 Au NPs 的衍射,与 Au(PDF # 04-0784)标准峰基本吻合,属立方相结构<sup>[18]</sup>,表明金纳米颗粒成功修饰到了氧化锌的表面。

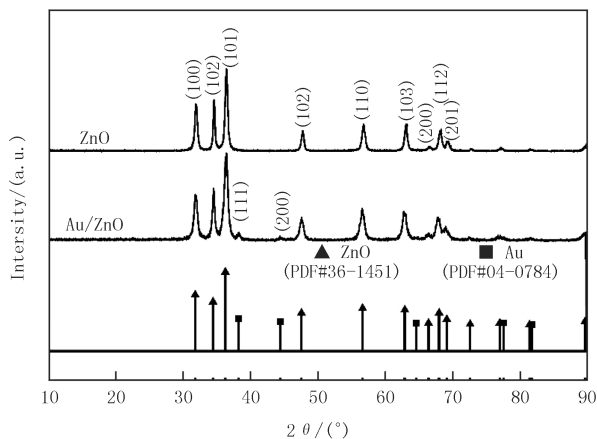


图 2 ZnO 纳米球、Au/ZnO 纳米材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ZnO nanospheres and Au/ZnO nanomaterials

为了获得 ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料的形貌,利用场发射扫描电子显微镜 FESEM 对两者进行了表征.图 3a 和 3b 是 ZnO 纳米球的扫描电镜照片,图 3c 和 3d 是 Au/ZnO 纳米材料的扫描电镜照片.从图 3(a,b) 可看出 ZnO 纳米球是由 ZnO 纳米小颗粒聚集而成的粒径在 280 nm 左右的单分散球形结构.图 3(c,d) 可以看出 Au/ZnO 纳米材料与 ZnO 纳米球形貌类似,并无明显差别.说明 Au NPs 的修饰并未对 ZnO 纳米球的形貌造成影响.

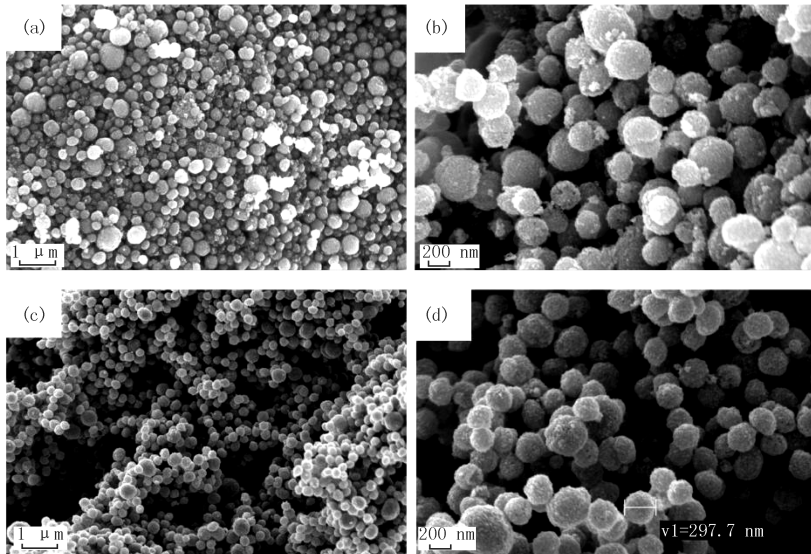


图3 ZnO 纳米球 (a 和 b)、Au/ZnO 纳米材料 (c 和 d) 的 FESEM 图

Fig.3 FESEM images of ZnO nanospheres(a, b) and Au/ZnO nanomaterials(c, d)

对 Au/ZnO 纳米材料的微观结构进行 TEM 观察,结果如图 4 所示.其是由 8~10 nm 的 ZnO 纳米颗粒组装而成(图 4a),而且这些纳米晶彼此之间聚集后产生的空隙,有利于气体的扩散,也有利于纳米结构材料的稳定.为了证明 Au 纳米颗粒的成功修饰,对 Au/ZnO 纳米材料局部进行了 HRTEM 观察(图 4b),从电子衍射数据判断出两个区域分别为 Au(111)晶面和 ZnO(100)、(002)晶面.从而证明了 Au 纳米颗粒成功修饰在 ZnO 纳米球表面.

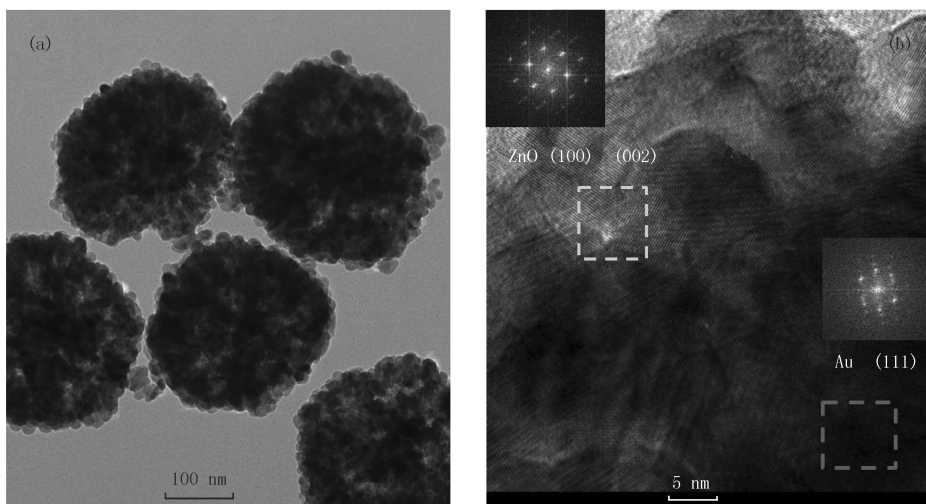


图4 Au/ZnO 纳米材料的 TEM 图 (a) 和 HRTEM 图 (b)

Fig.4 TEM(a) and HRTEM(b) images of Au/ZnO nanomaterials

## 2.2 气体传感器性能

ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料气体传感器对被检测气体丙酮在室温或低温环境中灵敏度很低,为了提高气敏元件对检测气体的敏感性,需要为被检测气体元件提供适当的工作温度<sup>[19-20]</sup>.分别测试了 ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料气体传感器在 150~400 °C 工作温度范围内对体积分数为  $50 \times 10^{-6}$  丙酮气体的灵敏度,结果

如图 5a 所示.由图可知,随着温度的升高,ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料气体传感器的灵敏度均随着温度升高呈现先上升再下降的“火山”型曲线,并在 325 °C 时灵敏度出现最大值.此时 ZnO 纳米球的灵敏度为 23.6,Au/ZnO 纳米材料灵敏度为 57.9,是未修饰金的氧化锌纳米球的 2.5 倍.

图 5b 给出了 2 种传感器对体积分数为  $50 \times 10^{-6}$  丙酮、乙醇、甲醇、苯、甲苯、二甲苯、甲醛和甲酸环境中的灵敏度(在各自的最佳工作温度下).对比可知,ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料均对丙酮表现出良好的选择性,其中 Au/ZnO 纳米材料对丙酮的选择性更好,其灵敏度是甲苯和甲醇的 4 倍、乙醇的 2.5 倍,体现出良好的应用前景.前期文献报道<sup>[21-23]</sup>,在一般的有机链状化合物中(如乙醇、丙酮、甲醛等),ZnO 对具有亲核基团的化合物会表现出更高的灵敏性,这与本文实验结果基本一致.

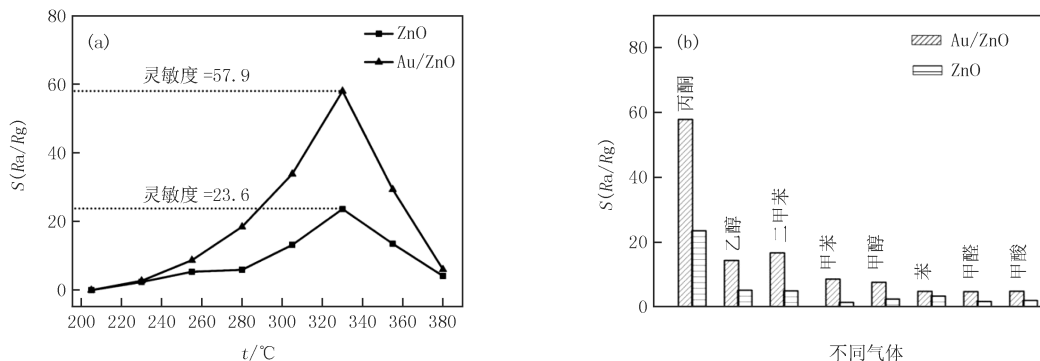


图 5 ZnO、Au/ZnO 纳米球在不同工作温度下对丙酮的灵敏度 (a) 及对不同气体的灵敏度 (b)

Fig.5 The response versus operating temperature of ZnO,Au/ZnO nanospheres to acetone(a) and their response to different gases

图 6 是 ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料在不同丙酮体积分数下的动态测试曲线,从图中不难看出,两者对丙酮的检测下限都可以达到  $1 \times 10^{-6}$  以下,但是 Au/ZnO 纳米材料的响应强度明显高于 ZnO 纳米球,而且丙酮含量越高灵敏度差距越大.另外发现未修饰金的 ZnO 纳米球的恢复时间比 Au/ZnO 纳米球的恢复时间长,表明金的修饰加快了气体的脱附过程.

### 2.3 PL 光谱分析及敏感机理研究

#### 2.3.1 PL 光谱

在 ZnO 晶体内可能的缺陷有  $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$  和  $O_{Zn}$ ,其中  $Zn_i$  和  $V_O$  两种施主缺陷的存在有利于提高 ZnO 的气敏<sup>[15-16]</sup>.因此,用 PL 光谱法研究了 ZnO 和 Au/ZnO 纳米球的缺陷结构.PL 光谱(日立 RF-5301)的测量以 350 nm Xe 激光作为激发源.如图 7, ZnO 纳米球在 380 nm 的紫外处呈现一个较强的特征峰,在 450~550 nm 间有一个较强的绿光峰.对 ZnO 和 Au/ZnO 纳米球的 PL 光谱进行拟合得到 10 个特征峰<sup>[15-16,24-25]</sup>,~380 nm 为 ZnO 特征的激子发射峰;~395 nm 为浅施主( $Zn_i$  或  $Zn_i$  相关的复合缺陷)特征峰;~415 nm、~435 nm 和 ~450 nm 为  $Zn_i$  特征峰;~465 nm 为  $V_{Zn}$  特征峰;~485 nm 和 ~500 nm 为  $V_O$  特征峰;~520 nm 为  $O_{Zn}$  的特征峰;>540 nm 为  $O_i$  特征峰.

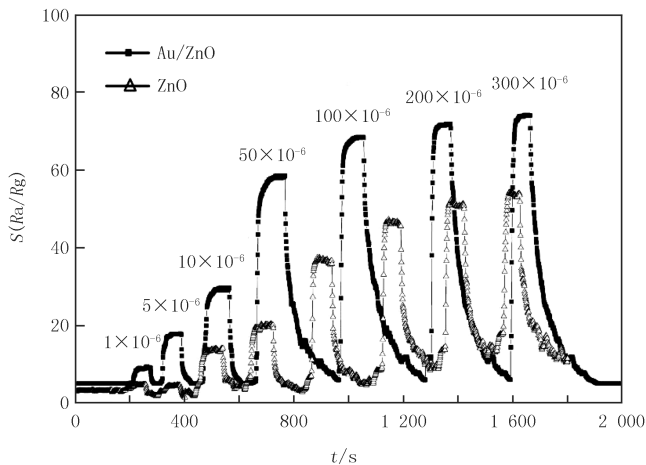


图 6 ZnO、Au/ZnO 纳米材料在不同丙酮体积分数下的响应曲线

Fig.6 The response of ZnO,Au/ZnO nanomaterials to acetone of various concentrations

已知  $Zn_i$  和  $V_O$  两种施主能级缺陷的存在有利于提高 ZnO 气敏性能<sup>[16,26]</sup>,使用 XPSPEAK 软件拟合分峰定性计算出施主缺陷( $Zn_i$  和  $V_O$ )和受主缺陷( $V_{Zn}$ ,  $O_i$  和  $O_{Zn}$ )所占百分比(峰面积)<sup>[16,24-25]</sup>,如表 1.结果发现,Au/ZnO 纳米材料的施主缺陷( $Zn_i$  和  $V_O$ )百分比为 58.89%,高于 ZnO 纳米球施主缺陷( $Zn_i$  和  $V_O$ )百

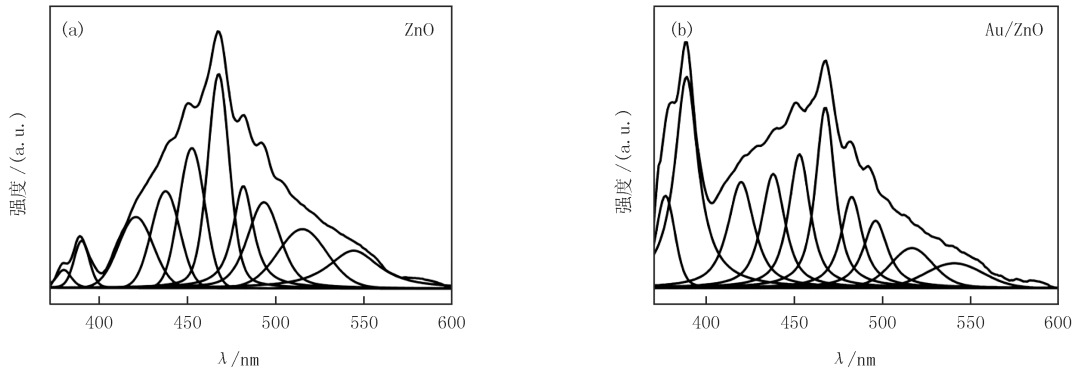


图7 ZnO(a) 和 Au/ZnO(b) 纳米材料的 PL 光谱拟合分峰

Fig.7 The fitting peaks of PL spectra for ZnO(a) and Au/ZnO(b) nanomaterials

分比 53.27%，这意味着 Au/ZnO 纳米材料比 ZnO 纳米球具有更好的气敏性能。这也与 2.2 中气敏测试结果一致，这种对应关系为我们今后粗略比较材料的气敏性能提供了数据支持。

表 1 根据 PL 光谱分析计算的 ZnO、Au/ZnO 纳米材料缺陷百分比

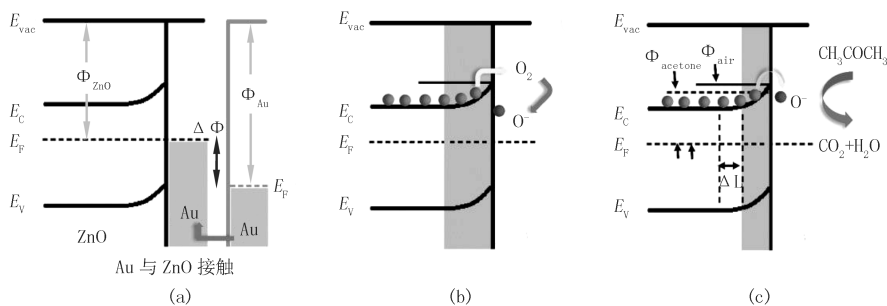
Tab.1 The percentage of defects in ZnO and Au/ZnO nanomaterials based on the calculation and analysis of PL spectra

缺陷类型	$\lambda/\text{nm}$	ZnO/%	(Au/ZnO)/%
本征缺陷	$\sim 380$	1.15	12.77
$\text{Zn}_i$ ( $\sim 3.15$ eV)	$\sim 395$	2.82	6.02
$\text{Zn}_i$ ( $\sim 2.9$ eV)	$\sim 415, \sim 435, \sim 450$	30.17	35.26
$\text{V}_{\text{Zn}}$ ( $\sim 2.7$ eV)	$\sim 465$	22.26	20.05
$\text{V}_{\text{O}}$ ( $\sim 2.53$ eV)	$\sim 485, \sim 500$	20.28	17.61
$\text{O}_{\text{Zn}}$ ( $\sim 2.38$ eV)	$\sim 520$	11.07	5.25
$\text{O}_i$ ( $\sim 2.23$ eV)	$\sim 550$	12.25	3.04
$\text{Zn}_i + \text{V}_{\text{O}}$	$\sim 395, \sim 415, \sim 435, \sim 450, \sim 485, \sim 500$	53.27	58.89
$\text{V}_{\text{Zn}} + \text{O}_{\text{Zn}} + \text{O}_i$	$\sim 465, \sim 520, \sim 550$	40.58	28.34

### 2.3.2 丙酮气体传感器的敏感机理

ZnO 是一种典型的  $n$  型半导体，其气敏感机理可以使用耗尽层模型来解释<sup>[27-28]</sup>。在一定温度下，当 ZnO 暴露在空气中时，空气中的氧分子吸附在材料表面，从 ZnO 的导带获取电子形成化学吸附氧  $\text{O}_2^-$ ， $\text{O}^-$ ， $\text{O}^{2-}$ ： $\text{O}_2 + e^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$ ， $\text{O}_2^- + e^- \leftrightarrow 2\text{O}^-$ ， $\text{O}^- + e^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ 。这些变化导致半导体表面的载流子浓度减小，在材料表面形成一个空间电荷耗尽层，导致势垒高度提升，电阻增高，电导率下降。需要强调的是：同等条件下，当材料表面施主缺陷增加有利于空气中更多的氧分子获得电子形成化学吸附氧，增大耗尽层的厚度及空气中的电阻值  $R_a$ ，进而有利于气敏性能的提高。

一定温度下丙酮气体接触半导体固体表面时，被吸附的丙酮分子与化学吸附氧相遇，或气氛中的丙酮分子直接与表面上的吸附氧相碰而发生反应生成  $\text{CO}_2$  和水，并将产生的电子释放至 ZnO 导带，使材料电子耗尽层宽度降低，势垒高度降低，引起材料电阻降低，反应如下： $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 8\text{O}^- \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 8e^-$ 。在 Au/ZnO 纳米材料中 Au NPs 具有特殊的储存电子的能力，Au NPs 可以作为一种强的电子受体从材料表面获取电子，当 Au NPs 与 ZnO 接触，电子从 ZnO 转移至 Au，这会引发 ZnO 价带和导带明显地向上弯曲，因而进一步加厚材料界面处的空间电荷耗尽层并提高其能垒高度，促使材料电阻  $R_a$  变得更高<sup>[29-30]</sup>。如图 8a，当材料与丙酮接触时，吸附气体可以与更多的电子发生反应，释放电子返回至导带，降低材料在检测气氛中的电阻  $R_g$ ，进而提高了材料的气体灵敏度。另外，Au NPs 能够作为一个特殊的活性位点吸附并裂解  $\text{O}_2$  分子，与 ZnO 纳米球相比，经过金修饰的 Au/ZnO 纳米球具有更高效地吸附和裂解氧的能力<sup>[31-32]</sup>，可以促进待测气体分子和氧分子的吸附-解析，从而提高气敏反应的速度，也会改善材料的气敏性能，这也可以解释为什么 Au/ZnO 比 ZnO 纳米球脱附性优异。



$E_{vac}$ : 受主能级能量;  $E_c$ : ZnO 导带底能量;  $E_f$ : 费米能级能量;  $E_v$ : ZnO 价带顶能量;  $\Phi_{ZnO}$ : ZnO 势垒高度;  $\Phi_{Au}$ : Au 势垒高度;  $\Phi_{acetone}$ : 丙酮势垒高度;  $\Phi_{air}$ : 空气势垒高度;  $\Delta\Phi$ : ZnO 对比 Au/ZnO 的能垒高度改变量;  $\Delta L$ : 丙酮与 Au/ZnO 材料反应后对比丙酮与 ZnO 材料反应后空间电荷耗尽层厚度的改变量。

图 8 Au/ZnO 纳米材料对丙酮增敏机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of gas-sensing mechanism to acetone in Au/ZnO nanomaterials

### 3 结 论

采用微波法合成了 ZnO 纳米球,并通过静电组装法将 Au 纳米颗粒修饰在 ZnO 纳米球的表面构建出高性能的丙酮传感器.金的修饰提高了丙酮气体传感器的检测灵敏度、气体选择性和恢复特性,检测下限可达  $1 \times 10^{-6}$  以下.对比 ZnO 和 Au/ZnO 纳米材料的气敏测试结果与 PL 光谱数据,探究了 Au 纳米颗粒修饰 ZnO 纳米球的增敏机理. $V_O$  和  $Zn_i$  施主缺陷的增加对 Au/ZnO 气敏性能的提高起着关键的作用。

### 参 考 文 献

- [1] Song P, Wang Q, Yang Z. Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped  $\text{SnO}_2$  hollow spheres[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 173(10): 839-846.
- [2] Nasution T I, Nainggolan I, Hutagalung S D, et al. The sensing mechanism and detection of low concentration acetone using chitosan-based sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 177(1): 522-528.
- [3] Wang X, Zhou J, Song J, et al. Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2768-2772.
- [4] Wan Q, Song Z T, Liu W L, et al. Photoluminescence and photosensitive properties of ZnO strands self-twined by nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(5): 559-561.
- [5] Zhang J, Liu X, Wu S, Cao B, et al. One-pot synthesis of Au-supported ZnO nanoplates with enhanced gas sensor performance[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 169(4): 61-66.
- [6] Liu J, Guo Z, Meng F, et al. Novel Single-Crystalline Hierarchical Structured ZnO Nanorods Fabricated via a Wet-Chemical Route: Combined High Gas Sensing Performance with Enhanced Optical Properties[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 9(4): 1716-1722.
- [7] Bai S, Chen L, Chen S, et al. Reverse microemulsion in situ crystallizing growth of ZnO nanorods and application for  $\text{NO}_2$  sensor[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 190(1): 760-767.
- [8] Guo J, Zhang J, Zhu M, et al. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 199(4): 339-345.
- [9] Lin Y, Wei W, Wang Y, et al. Highly stabilized and rapid sensing acetone sensor based on Au nanoparticle-decorated flower-like ZnO microstructures[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 650(1): 37-44.
- [10] Wang L, Wang S, Xu M, et al. A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(40): 17179-17186.
- [11] Ramgir N S, Sharma P K, Datta N, et al. Room temperature  $\text{H}_2\text{S}$  sensor based on Au modified ZnO nanowires[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 186(186): 718-726.
- [12] Chung F C, Zhu Z, Luo P Y, et al. Au@ZnO core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 199: 314-319.
- [13] Li X, Zhou X, Guo H, et al. Design of Au@ZnO Yolk-Shell Nanospheres with Enhanced Gas Sensing Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(21): 18661-18667.
- [14] Wang X, Wang W, Liu Y L. Enhanced acetone sensing performance of Au nanoparticles functionalized flower-like ZnO[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 199: 314-319.

- Actuators B: Chemical, 2012, 168: 39-45.
- [15] Xu J, Xue Z, Qin N, et al. The crystal facet-dependent gas sensing properties of ZnO nanosheets: Experimental and computational study [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 242: 148-157.
- [16] Xue Z, Cheng Z, Xu J, et al. Controllable Evolution of Dual Defect Zn<sub>i</sub> and V<sub>o</sub> Associate-Rich ZnO Nanodishes with (0001) Exposed Facet and Its Multiple Sensitization Effect for Ethanol Detection [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(47): 41559-41567.
- [17] Yin M, Liu M, Liu S. Diameter regulated ZnO nanorod synthesis and its application in gas sensor optimization [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 586(5): 436-440.
- [18] Wu X F, Song H Y, Yoon J M, et al. Synthesis of core-shell Au@TiO<sub>2</sub> nanoparticles with truncated wedge-shaped morphology and their photocatalytic properties [J]. Langmuir, 2009, 25(11): 6438-6447.
- [19] Sun P, Zhou X, Wang C, et al. Hollow SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheres with a double-shell structure for gas sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 2(5): 1302-1308.
- [20] Li X, Yao S, Liu J, et al. Vitamin C-assisted synthesis and gas sensing properties of coaxial In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod bundles [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2015, 220: 68-74.
- [21] Karmakar M, Das P, Pal M, et al. Acetone and ethanol sensing characteristics of magnesium zinc ferrite nano-particulate chemi-resistive sensor [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(16): 5766-5771.
- [22] Li X, Chang Y, Long Y. Influence of Sn doping on ZnO sensing properties for ethanol and acetone [J]. Materials Science & Engineering C, 2012, 32(4): 817-821.
- [23] Punginsang M, Wisitsora-A T, Tuantranont A, et al. Effects of cobalt doping on nitric oxide, acetone and ethanol sensing performances of FSP-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 210: 589-601.
- [24] McCluskey M D, Jokela S J. Defects in ZnO [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(7): 10.
- [25] Janotti A, Van de Walle C G. Native point defects in ZnO [J]. Physical Review B, 2007, 76(16): 165202.
- [26] Xu J, Xue Z, Qin N, et al. The crystal facet-dependent gas sensing properties of ZnO nanosheets: Experimental and computational study [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 242: 148-157.
- [27] Wei S, Zhou M, Du W. Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 160(1): 753-759.
- [28] Xiao Y, Lu L, Zhang A, et al. Highly enhanced acetone sensing performances of porous and single crystalline ZnO nanosheets: high percentage of exposed (100) facets working together with surface modification with Pd nanoparticles [J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(8): 3797-3804.
- [29] Yamazoe N, Fuchigami J, Kishikawa M, et al. Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> [J]. Surface Science, 1979, 86(79): 335-344.
- [30] Egashira M, Shimizu Y, Takao Y, et al. Variations in I-V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 1996, 35(1): 62-67.
- [31] Min B K, Friend C M. Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation [J]. Cheminform, 2007, 38(37): 2709-2724.
- [32] Wang L, Dou H, Lou Z, et al. Encapsulated nanoreactors (Au@SnO<sub>2</sub>): a new sensing material for chemical sensors [J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2686-2691.

## Monodispersed Au/ZnO nanospheres: controllable preparation and gas sensing properties

Xu Jiaqiang, Shi Ying, Dong Zhe, Wang Xiaohong, Xiang Qun

(Department of Chemistry, College of Science, Novel Energy and Sensing Technology Lab, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Two hydrated zinc acetate and two glycolol as raw materials monodispersed ZnO nanospheres were synthesized by a microwave assisted synthesis. Au nanoparticles were prepared by citric acid reduction and modified on the surface of ZnO nanospheres by electrostatic interaction to form Au/ZnO gas sensing materials. The characterization of XRD confirmed the formation of polycrystal ZnO and the modification of Au nanoparticles. FESEM and TEM results revealed that the particle size of monodispersed nanospheres was 280 nm. Meanwhile, PL spectral characterization supported the analysis of sensitization mechanism. The gas sensing results show that Au/ZnO nanospheres have better selectivity and lower detection temperature for acetone than pristine ZnO nanospheres, and still have strong gas sensitive response to  $1 \times 10^{-6}$  acetone.

**Keywords:** ZnO; Au NPs; gas-sensing mechanism; acetone gas sensor

[责任编辑 赵晓华]