

聚噻吩掺杂纳米 ZnO 的制备及气敏性能

何思源¹ 高 娜¹ 张 赫¹ 王 会¹ 赵瑞花^{1,2} 罗巨杰³ 杜建平^{1,4*}

(1.太原理工大学化学化工学院,太原 030024;2.山西昆明烟草有限责任公司,太原 030012;
3.太原理工大学材料工程学院,太原 030024;4.气体能源高效清洁利用山西省重点实验室,太原 030024)

摘 要 利用水热法制备了纳米 ZnO 颗粒,同时采用聚噻吩对其原位改性,利用 X 射线粉末衍射仪、扫描电镜和红外光谱对所制 ZnO 复合材料的结构和形貌进行表征分析。将合成的改性 ZnO 纳米颗粒用于传感材料,研究了其在检测挥发性有机物中的气敏性能。结果表明:聚噻吩掺杂纳米 ZnO 有利于复合材料气敏性能的提高,添加量不同对丙二醇的选择性和响应有明显影响,当掺杂量为 10% (质量分数) 时,对 5×10^{-6} 的丙二醇的响应达到 14。说明聚噻吩改性的纳米 ZnO 是可以有效检测丙二醇的气敏性材料。

关键词 纳米氧化锌,聚噻吩,掺杂,气敏性能

Preparation of polythiophene-doped nano-ZnO and their gas sensing property

He Siyuan¹ Gao Na¹ Zhang He¹ Wang Hui¹ Zhao Ruihua^{1,2} Luo Jvjie³ Du Jianping^{1,4}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024;2.Shanxi Kunming Tobacco Co.,Ltd.,Taiyuan 030012;3.College of
Material Science and Engineering,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024;
4.Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization,Taiyuan 030024)

Abstract Zinc oxide nanoparticles were prepared by hydrothermal route and modified with polythiophene (PTh).The structure and morphology of as-synthesized composites were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and FT-IR techniques.The PTh-doped ZnO nanoparticles were used as sensing material and the sensing properties were studied in the detection of volatile organic compounds (VOCs).The results showed that PTh doping was benefit to improve the sensing properties of ZnO.The amount of PTh had an obvious effect on response and selectivity of propylene glycol (PG).When the optimal amount was about 10%,the response value reached 14 which upon exposure to 5 ppm PG,implying that zinc oxide modified with polythiophene was an effective platform to serve as sensor material for detection of propylene glycol.

Key words nano-ZnO,polythiophene,doping,gas sensing property

ZnO 是一种性能优异的 n 型半导体材料,因其物理化学性质稳定、制备方法简单、价格低廉等优点,在传感领域作为气敏材料的研究引起广泛关注,尤其是用于检测有毒有害的挥发性物质,如乙醇^[1]、甲醛^[2]、三乙胺^[3]、二甲胺^[4]等。但仍存在工作温度高、选择性低等问题。因此,利用金属、石墨烯掺杂或有机聚合物改性的方法可以提高其气敏性能^[5-7]。

聚噻吩(PTh)是一种重要的结构型导电聚合物,因其良好的化学和电化学稳定性,被广泛应用于有机太阳能电池、化学传感器和电致发光器件等方面^[8]。近年来,有报道研究了聚噻吩/无机纳米复合材料的制备及性能^[9-13]。研究表明,聚噻吩与无机纳米材料复合可以实现聚噻吩和无机纳米材料良好性能的协同互补,改善其性能,如超级电容器的电性能^[14-15]、太阳能电池的光电转换性能^[16]及光催化性

基金项目:国家自然科学基金(51572185);山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(17101114);山西省回国留学人员科研资助项目(2017-044);山西省大学生创新创业训练计划项目(2017550)

作者简介:何思源(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料改性及应用。

联系人:杜建平,教授。

能^[17]。聚噻吩与氧化钨的复合物作为气敏材料对 H_2S 和 NO_x 也显示了较高的灵敏度和较好的选择性^[18]。

乙二醇作为一种微毒的药物溶剂被广泛应用于制药和食品工业。但长期摄入大量乙二醇易引起中枢神经系统毒性症状^[19],口服或局部使用乙二醇还可出现致敏现象,引起接触性皮炎。乙二醇也是一种细胞毒素,它具有潜在的免疫抑制作用^[20]。因此,有效检测低浓度乙二醇较为重要。

基于聚噻吩与纳米 ZnO 复合并用于检测乙二醇的研究还未见报道,本研究利用水热方法制备了纳米 ZnO,并通过聚噻吩掺杂进行改性,详细研究了检测乙二醇的气敏性能。

1 实验部分

1.1 聚噻吩的制备

将 25.4g 三氯化铁粉末加入到 100mL 氯仿中,室温条件下搅拌 30min,然后将 50mL 0.8mol/L 噻吩的氯仿溶液加入到上述体系中,冰浴搅拌 10h 后,室温蒸干,向所得产物中加入 1mol/L 盐酸搅拌 12h,如此重复处理 2—3 次,50℃ 真空干燥产物后得到红棕色聚噻吩粉末。

1.2 聚噻吩掺杂纳米 ZnO

将 1.39g 醋酸锌加入 45mL 水中,室温搅拌 20min 后,加入 2mol/L 氢氧化钠使其溶液 $\text{pH}=13$;分别将一定量的聚噻吩超声分散到 5mL 乙醇中,然后,分别加入上述体系中,继续搅拌 30min 后,装入水热反应釜中,在 160℃ 恒温 24h,待其自然冷却至室温后,离心洗涤分离、干燥,得到聚噻吩改性的纳米 ZnO,标记为 $\text{ZnO}-x\text{PTh}$ (x 为 4%、10% 和 20% 聚噻吩含量,wt,质量分数,下同)。

1.3 材料表征

合成的 ZnO 及聚噻吩改性纳米 ZnO 的结构和形貌通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 型,德国 Bluker 公司, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,扫描范围为 $25\sim 75^\circ$)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型,日本 JEOS 公司)和红外光谱仪(FT-IR, TENSOR II 型,德国 Bluker 公司)进行表征分析。

1.4 气敏性能研究

首先取适量制备的粉末进行研磨,然后将其均匀涂覆到陶瓷管上,干燥后放入管式炉中 350℃ 处理一定时间,取出备用。性能测试采用气敏测试仪(WS-30A 型,郑州炜盛电子科技有限公司),材料对挥发性气体的响应度(S)按式 1 计算。

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

式中, R_a 为气敏元件暴露在空气中的电阻值, R_g 为气敏元件在所测目标气体中的电阻值, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

聚噻吩、ZnO、ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 的 XRD 谱图见图 1。由图可知,在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.8° 、 66.3° 、 67.9° 和 69.1° 处的衍射峰与六方纤锌矿结构的 ZnO 标准谱图(JCPDS card no. 36-1451)一致,对应其(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)晶面。无其他杂峰出现,说明合成的 ZnO 纯度较高。ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 的峰强度小于 ZnO,可能是聚噻吩的形成使 ZnO 粒度减小所致。

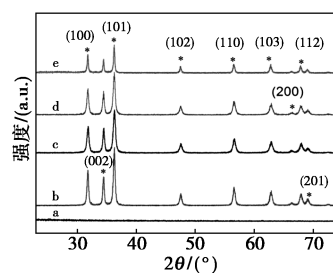


图 1 聚噻吩(a)、ZnO(b)、ZnO-4PTh(c)、ZnO-10PTh(d)和 ZnO-20PTh(e)的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

ZnO、ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 的 SEM 图见图 2。由图可知,合成的 ZnO 为纳米颗粒,分散均匀,粒度大部分在 $60\sim 80\text{nm}$ 之间

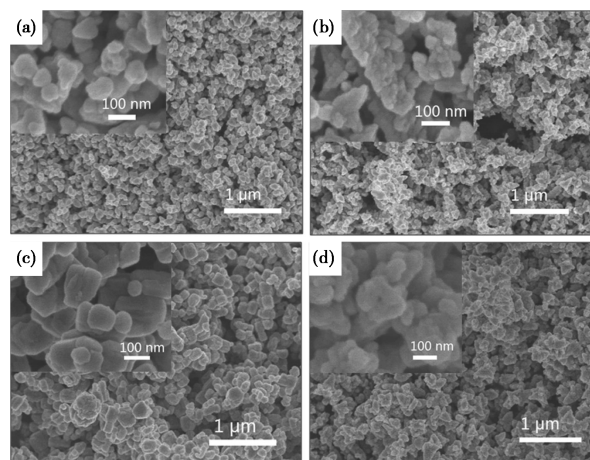


图 2 ZnO(a)、ZnO-4PTh(b)、ZnO-10PTh(c)和 ZnO-20PTh(d)的 SEM 图

(左上角插图为高放大倍数下 SEM 图)

[图 2(a)]。而在聚噻吩改性纳米 ZnO 中, ZnO 保持了颗粒的形貌, 掺杂少量的聚噻吩, 其大小没有太大的变化, 聚噻吩的存在使 ZnO 纳米颗粒粘结发生轻微聚集[图 2(b)]。随着聚噻吩含量增加, ZnO 纳米颗粒分散性更好, 颗粒大小均匀[图 2(c)]; 继续增加聚噻吩, 可以发现, ZnO 颗粒粒度减小, 但是聚集严重[图 2(d)], 可能是较多量的聚噻吩包覆在 ZnO 纳米颗粒表面, 抑制了 ZnO 纳米颗粒的长大, 形成小颗粒。

2.3 FT-IR 分析

聚噻吩、ZnO、ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知, 在 500cm^{-1} 左右均出现了 ZnO 的特征吸收峰; 掺杂聚噻吩后, 在 790cm^{-1} 处的特征峰归于 C—H 伸缩振动吸收峰, 表明噻吩单体的聚合^[21], 且峰强度随着聚噻吩掺杂量的增加而增强。

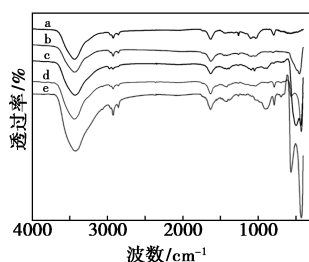


图 3 聚噻吩(a)、ZnO(b)、ZnO-4PTh(c)、ZnO-10PTh(d)和 ZnO-20PTh(e)的 FT-IR 谱图

2.4 气敏性分析

在 80 和 100°C 检测 ZnO-10PTh 对 100×10^{-6} 丙二醇的气敏性能变化情况, 结果见图 4。由图可知, 随着温度升高, ZnO-10PTh 对丙二醇的响应也随之增加; 当温度超过 100°C 时, 陶瓷管表面红棕色明显减少, 说明温度较高时, 聚噻吩开始挥发。因此, 研究气敏性的最佳工作温度为 100°C 。

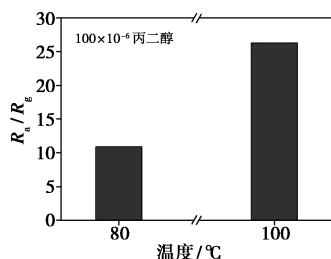


图 4 温度对 ZnO-10PTh 气敏性的影响

在 100°C 下, 考察 ZnO、ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 对各种气体(氨气、二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙醇胺、甲醛、甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇, $\times 10^{-6}$)的选择性变化趋势, 结果见图 5。

由图可知, ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 对丙二醇有较高的响应, 随着聚噻吩掺杂量的增加, ZnO-*x*PTh 对所有挥发性气体的响应随之增加, 当聚噻吩掺杂量为 20% 时, 响应降低, 说明适量聚噻吩的引入可以提高 ZnO 的气敏性能。因此, ZnO-10PTh 对丙二醇显示了较高的选择性。

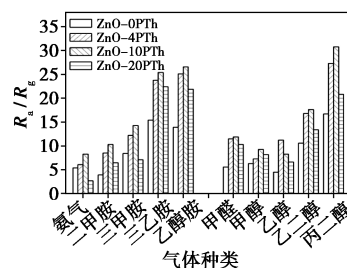


图 5 ZnO、ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 对各种气体的选择性变化趋势图(工作温度 100°C)

聚噻吩的加入可以有效地改善 ZnO 纳米颗粒在检测有害物质时的气敏性能, 尤其对丙二醇具有较高的选择性。因此, 考察了聚噻吩掺杂量与丙二醇浓度之间的响应关系, 结果见图 6。由图可知, 随着丙二醇浓度增加, ZnO-4PTh、ZnO-10PTh 和 ZnO-20PTh 对丙二醇的响应值均增大。对于不同浓度的丙二醇, ZnO 的响应随聚噻吩掺杂量的增加, 先增加后降低。ZnO-10PTh 显示了最大的响应。这可能是由于聚噻吩的加入改变了 ZnO 结晶性, 从而改善了气体的吸附性, 进而影响了其响应; 同时, 聚噻吩的导电性质也有利于 ZnO 气敏性能的提高。当聚噻吩掺杂过量时, 由于过多的聚噻吩包裹或影响 ZnO 结晶, 不利于 ZnO 和目标气体充分接触或吸附, 从而降低了对气体的响应。

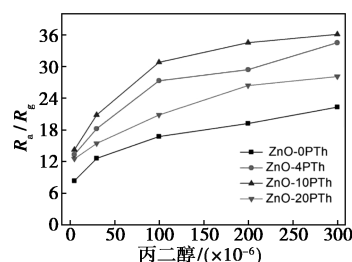


图 6 聚噻吩掺杂量与丙二醇浓度之间的响应关系图(工作温度 100°C)

100°C 下, ZnO 与 ZnO-10PTh 传感器在对 $(5 \sim 300) \times 10^{-6}$ 丙二醇的瞬时响应曲线见图 7。由图可知, 两种材料对丙二醇都具有较短的响应和恢复时间, 随着丙二醇浓度的增加, 其响应值随之增加。当气敏元件暴露于 5×10^{-6} 丙二醇时, ZnO-10PTh 材料的响应值是 14, 为 ZnO 的 1.7 倍。这说明聚噻吩

的适量掺杂可显著地提高 ZnO 材料低温检测的气敏性能。

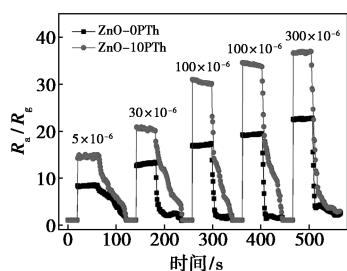


图7 ZnO 和 ZnO-10PTh 在不同浓度的丙二醇中的瞬时响应曲线图

3 结论

利用水热反应合成了聚噻吩掺杂 ZnO 纳米颗粒,研究了检测挥发性有机化合物的气敏性能,考察了聚噻吩掺杂量的影响。聚噻吩掺杂 ZnO 可以在较低的操作温度下实现对不同浓度有机化合物的检测,并且显著提高了对丙二醇检测的响应值和选择性。当聚噻吩的掺杂量为 10% 时,ZnO 显示出了较高的响应。可见,通过聚噻吩掺杂可以进一步改善 ZnO 的气敏性能。

参考文献

- [1] Meng F L, Ge S, Jia Y, et al. Interlaced nanoflake-assembled flower-like hierarchical ZnO microspheres prepared by bisolvents and their sensing properties to ethanol[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 645-650.
- [2] Wang L L, Dou H M, Liu L M, et al. Controllable and enhanced HCHO sensing performances of different-shelled ZnO hollow microspheres[J]. Sensor and Actuator B: Chemical, 2013, 183: 467-473.
- [3] Du J P, Yao H L, Zhao R H, et al. Controllable synthesis of prism- and lamella-like ZnO and their gas sensing[J]. Materials Letters, 2014, 136: 427-430.
- [4] Du J P, Wang H Y, Zhao R H, et al. Surfactant-assisted synthesis of the pencil-like zinc oxide and its sensing properties[J]. Materials Letters, 2013, 107: 259-261.
- [5] Wang J X, Yang J, Han N, et al. Highly sensitive and selective ethanol and acetone gas sensors based on modified ZnO nano-materials[J]. Materials & Design, 2017, 121: 69-76.
- [6] 要换丽, 王贺艳, 谢亚娟, 等. 石墨烯纳米复合材料的气敏性研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 223-225.
- [7] Barkade S S, Pinjari D V, Nakate U T. Ultrasound assisted synthesis of polythiophene/SnO₂ hybrid nanolatex particles

for LPG sensing[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 74: 115-123.

- [8] 李生英, 马明广, 魏云霞, 等. 固相法制备 PTh/TiO₂ 复合纳米粉可见光催化剂[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(12): 1627-1631.
- [9] Xiao W, Chen J S, Lu Q, et al. Porous spheres assembled from polythiophene (PTh)-coated ultrathin MnO₂ nanosheets with enhanced lithium storage capabilities[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(27): 12048-12051.
- [10] 庞起, 韩建鹏, 梁春杰, 等. ZnO/纳米棒阵列 ZnO/聚噻吩复合电极的制备及光电化学性质[J]. 功能材料, 2010, 41(6): 997-1000.
- [11] Akhtar T, Alam M. Synthesis, characterization and electrical conductivity of zinc oxide nanoparticles embedded in polythiophene nanocomposites[J]. Science of Advanced Materials, 2014, 6(8): 1-8.
- [12] Ozkazanc H. Novel nanocomposites based on polythiophene and zirconium dioxide[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 73: 226-232.
- [13] Murugavel S, Malathi M. Structural, photoconductivity, and dielectric studies of polythiophene-tin oxide nanocomposites[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 81: 93-100.
- [14] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, et al. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2): 413-418.
- [15] 杨光, 时宇, 康萌萌, 等. 聚噻吩/纳米 MnO₂ 复合材料的制备表征及电化学性能[J]. 复合材料学报, 2014, 6(3): 628-634.
- [16] 姜玉娇, 陈飞, 钟国伦. 聚噻吩/无机纳米异质结薄膜太阳能电池材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 1-3.
- [17] Khatamian M, Fazayeli M, Divband B. Preparation, characterization and photocatalytic properties of polythiophene-sensitized zinc oxide hybrid nanocomposites[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 26: 540-547.
- [18] 桂阳海, 崔瑞立, 莫元妙, 等. 聚噻吩/WO₃ 复合纳米材料的制备及气敏性能[J]. 电子元件与性能, 2010, 29(5): 32-41.
- [19] Zar T, Graeber C, Perazella M. Recognition, treatment, and prevention of propylene glycol toxicity[J]. Seminars in Dialysis, 2007, 20(3): 217-219.
- [20] 王建国, 刘爱辰, 戴星, 等. 丙二醇对人体单核细胞和中性粒细胞功能的损害作用[J]. 中国药理学杂志, 1989, 4(7): 399-400.
- [21] Kamble D B, Sharma A K, Yadav J B, et al. Facile chemical bath deposition method for interconnected nanofibrous polythiophene thin films and their use for highly efficient room temperature NO₂ sensor application[J]. Sensors Actuat B, 2017, 244: 522-530.

收稿日期: 2017-04-25

修稿日期: 2018-03-13