

ZnO/聚噻吩复合材料制备及 紫外光激发室温气敏性能

田俊峰 尹志刚* 韩光鲁 杜俊平 李 臻

(郑州轻工业大学,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450001)

摘 要 采用两步法制备 ZnO/聚噻吩(ZnO/PTh)复合材料,首先制备富含氧空位缺陷的 ZnO,然后以此为载体,通过噻吩单体的原位聚合得到最终产物。通过 X 射线衍射、场发射扫描电镜、高分辨透射电镜、红外光谱、紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱对合成材料进行表征,研究了其紫外激发室温气敏性能,分析了紫外激发气敏机理。结果表明:紫外光激发下复合材料室温下对乙醇有较高的灵敏度,对 100×10^{-6} 乙醇的灵敏度达到 12.6,响应和恢复时间均在 40s 以内。

关键词 氧空位, ZnO/聚噻吩, 紫外激发, 室温气敏

Preparation of ZnO/PTh and gas sensing property under UV light illumination at room temperature

Tian Junfeng Yin Zhigang Han Guanglu Du Junping Li Zhen

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001)

Abstract ZnO/PTh composites were synthesized by two-step method including the synthesis of oxygen vacancy-controlled ZnO and the in-situ chemical oxidative polymerization of thiophene. The materials were studied by X-ray power diffraction, field emission scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, fourier transform Infrared spectrometer, UV-Vis diffuse reflectance and photoluminescence. The UV light enhanced gas-sensing properties of the as-prepared composites were investigated, and the gas sensing mechanism of composites was also proposed. The results shown that the gas sensor based on ZnO/PTh showed high sensitivity towards ethanol under the irradiation of UV light at room temperature. The sensitivity to 100×10^{-6} ethanol can reach 12.6 at the room temperature, the response and recovery time were both within 40 s.

Key words oxygen vacancy, ZnO/PTh, UV light illumination, room-temperature gas sensing

现代工业的快速发展促使产生了越来越多的易燃、易爆气体,它们含量超标时容易产生安全事故,因此,开发易燃气体检测仪器具有重要现实意义。金属氧化物半导体气敏材料具有灵敏度高、稳定性好、合成工艺简单等优点,已用于检测易燃易爆气体。但是,金属氧化物气敏材料的操作温度偏高($250 \sim 600^\circ\text{C}$),具有一定安全隐患^[1]。为降低金属氧化物气敏材料的操作温度,将其和其他材料进行复合,合成了 ZnO/碳纳米管^[2]、ZnO/石墨烯^[3]、金

属氧化物/贵金属等复合材料^[4],操作温度有所降低,但未实现室温检测。导电高分子是典型的室温气敏材料,掺杂导电高分子的金属氧化物可以实现室温检测,但响应和恢复时间较长^[5]。另外, ZnO 气敏材料中的氧空位缺陷可以提高气敏性能,这是由于氧空位有利于吸附空气中的 O_2 分子^[6]。

在紫外光照射条件下, ZnO 实现了室温检测^[7],比如, ZnO 纳米线气敏材料可以在室温下检测乙醇气体^[8],这是由于紫外光照射 ZnO 时产生了

基金项目:国家自然科学基金(21606211);河南省研究生教育优质课程(YXW2018D23HFJ03013);河南省高等学校重点科研项目(18B430017);
郑州轻工业大学 2017 年博士科研基金(2017BSJJ034)

作者简介:田俊峰(1980-),男,博士,讲师,主要研究方向为功能材料。

联系人:尹志刚。

光生电子与空穴,载流子浓度增加使耗尽层宽度降低^[9]。然而,紫外激发下产生的光生电子和空穴容易复合^[10],为了尽可能避免这种现象,分别合成了镍离子和铝离子掺杂 ZnO 的复合材料,实现了室温检测甲醛气体^[11]。另外,在光催化研究中,发现导电高分子/ZnO 复合材料可以促进光生电荷的分离^[12]。本研究首先合成了富含氧空位缺陷的 ZnO,然后合成了 ZnO/聚噻吩复合材料(ZnO/PTh),研究了其紫外激发室温气敏性能,讨论了 ZnO/PTh 复合材料的紫外激发气敏机理。

1 实验部分

1.1 富含氧空位缺陷的 ZnO 制备

配制 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 NaOH 溶液,浓度都是 0.2mol/L,分别取 200mL 混合,连续搅拌 3h,分离得到固体产物。将产物置于 200mL H_2O_2 (1mol/L), 75℃ 条件下保温 3h,过滤得到固体产物,烘箱中 75℃ 干燥后得到 ZnO_2 。将 ZnO_2 分成 5 份,煅烧温度分别选取 200℃、400℃、600℃、800℃ 和 900℃,马弗炉中均煅烧 3h^[13]。

1.2 ZnO/PTh 复合材料的合成

将 0.3g 富含氧空位的 ZnO 加入到 40mL 氯仿中,超声分散 1h 后,将 10mg 噻吩单体注入其中,连续搅拌 1h。在连续剧烈搅拌下,加入无水 FeCl_3 , FeCl_3 与噻吩的摩尔比维持在 3:1。室温反应 4h,混合物变为深黑色,用甲醇洗涤 3 次,分离得到固体产物,放置于烘箱,于 80℃ 烘干。在同样条件下合成纯 PTh。

1.3 样品表征与气敏性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8/advance 型,德国 Bruker 公司)进行物相结构分析,Cu-K α ;采用红外光谱仪(FT-IR,UV-2501PC 型,日本 Shimadzu 公司)进行 FT-IR 分析;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-6360 型,日本电子光学公司)和透射电镜(TEM,JEM-2100 型,日本电子光学公司,加速电压 200kV)进行微观形貌表征;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS,UV2550 型,日本 Shimadzu 公司)进行光吸收分析;采用荧光分光光度计(PL,RF-5301PC 型,350nm,日本 Hitachi 公司)进行光致发射光谱分析;气敏性能测试室温下进行,采用气敏测试系统(HW-30A 型,河南汉威电子公司)和紫外发光二极管(UV-LED,F4T5/BLB 型,功率 4W,中心波长 365nm)进行测试,紫外光照射

气敏元件的敏感材料部分。

2 结果与讨论

2.1 不同煅烧温度下 ZnO 的 XRD 分析与氧空位实验测定

图 1 为不同煅烧温度下 ZnO 的 XRD 谱图。由图可见,所有样品的各衍射峰和六方纤锌矿 ZnO 的标准衍射峰(JCPDS,NO. 36-1541)一致,典型特征峰的位置没有明显变化,也没有其他杂相的衍射峰,说明合成样品都是 ZnO。随着煅烧温度提高,各个衍射峰强度逐渐增强,也更加尖锐,半峰宽逐步变窄,样品的结晶性能逐渐提高。

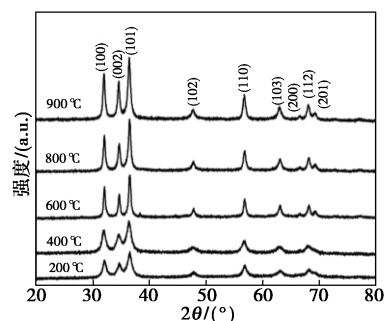


图 1 不同煅烧温度下 ZnO 的 XRD 谱图

氧空位实验测定:将 0.1g ZnO 粉末溶解于 10mL 盐酸(2mol/L),溶液体积调整至 100mL,利用络合滴定方法确定盐酸溶液中的 Zn^{2+} 浓度,滴定剂采用乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$)水溶液(0.001mol/L),指示剂铬黑 T。这样可以确定 0.1g ZnO 粉末中的 Zn^{2+} 摩尔数量,再利用 ZnO 粉末总质量与 Zn^{2+} 质量的差值得到 O^{2-} 摩尔数量。滴定结果见表 1,利用 ZnO 中的 O/Zn 比例对氧空位进行量化, δ 表示氧空位数量,随煅烧温度升高, δ 逐渐变小,也就是氧空位数量减少。综合 XRD 结果,后续样品选择 400℃ 煅烧的 ZnO,既保证了氧空位数量,又保证了结晶相对良好^[14]。

表 1 不同煅烧温度下 ZnO 中的 O/Zn 比例

煅烧温度/℃	200	400	600	800	900
$\delta(\text{ZnO}_{1-\delta})$	9.3×10^{-3}	8.5×10^{-3}	4.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}	0.8×10^{-3}

氧空位缺陷改变了 ZnO 表面性质,增强了 ZnO 表面与气体分子的静电作用,有利于空气中 O_2 分子的吸附。密度泛函理论指出气体分子会优先吸附在氧空位缺陷位点,并且吸附在氧空位缺陷上的气

体分子的吸附能变大,这样可以从半导体表面夺取更多的电子形成氧负离子,表面化学反应得到加强,有利于气敏性能提高^[15]。

2.2 XRD 分析

图 2 为 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 XRD 谱图。由图可知,PTh 为无定型结构,17~22°之间有一比较宽的无定型峰,这源于分子间 π - π 堆积。ZnO/PTh 对应曲线中的衍射峰位置、形状都与六方纤锌矿 ZnO(JCPDS, NO. 36-1541)一样,没有 PTh 的衍射峰,这说明复 ZnO/PTh 中的无定型结构 PTh 没有改变 ZnO 晶体结构。

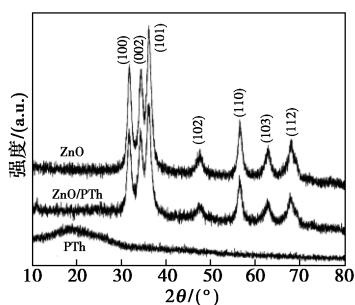


图 2 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 XRD 谱图

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 3(a)为 400℃ 煅烧 ZnO 的 SEM 图,图 3(b)、图 4(a)、图 4(b)分别是 ZnO/PTh 的 SEM、TEM 和高清透射电镜(HRTEM)图。

从图 3(a)看到,400℃ 煅烧的 ZnO 纳米颗粒分布均匀,直径大约 26nm,颗粒之间存在大量空隙。从图 3(b)看到,ZnO/PTh 形貌与纯 ZnO 有所不同,颗粒粒径有所增加,这可能是 PTh 在 ZnO 表面聚合所致,颗粒之间有空隙且分布松散,有利于气体分子扩散。

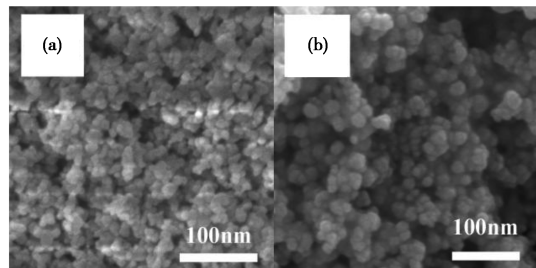


图 3 ZnO(a)和 ZnO/PTh(b)的 SEM 图

从图 4(a)可以发现,边缘处颜色比较浅的部分属于 PTh,颜色比较深的部分属于 ZnO,这是源于电子穿透能力的不同,说明 ZnO 表面包裹了 PTh,这可能会抑制 ZnO 颗粒的团聚。从图 4(b)可见,0.241nm 的晶格间距对应纤锌矿 ZnO(101)晶面,

还可以看到 PTh 与 ZnO 结合紧密,这有助于光生电荷在界面之间的传递。

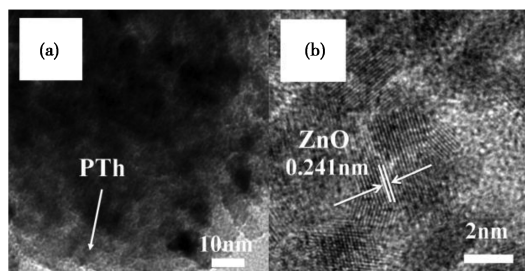


图 4 ZnO/PTh 的 TEM 图(a)和 HRTEM 图(b)

2.4 FT-IR 分析

图 5 为 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 FT-IR 谱图。由图可见,在 ZnO 谱图中,450cm⁻¹处吸收峰归属于 Zn-O-Zn 伸缩振动峰。在 PTh 谱图中,1436cm⁻¹处吸收峰归属于噻吩环 C=C 对称伸缩振动,1112cm⁻¹处吸收峰归属于 C_α-C_α单键共振吸收,1036cm⁻¹和 790cm⁻¹处的峰分别源于 C_β-H 平面内、平面外弯曲振动,697cm⁻¹处对应 C-S 伸展峰,都属于 PTh 特征吸收峰。在 ZnO/PTh 谱图中,453cm⁻¹处对应 Zn-O-Zn 的伸展峰,比较宽的 ZnO 特征峰掩盖了 PTh 的部分吸收峰,ZnO/PTh 各峰的强度有所减弱,各吸收峰的位置都朝低波数方向移动,但主要特征峰的位置仍与 PTh 特征峰相近,这可能是 PTh 链上的硫原子和 ZnO 形成了化学键,ZnO/PTh 界面处存在比较强的相互作用。

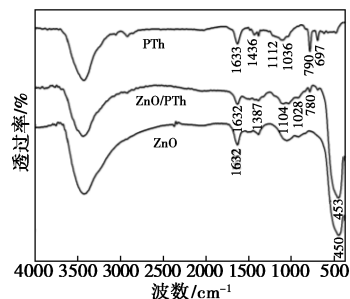


图 5 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 FT-IR 谱图

2.5 UV-Vis DRS 分析

图 6 为 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 UV-Vis DRS 谱图。由图可见,PTh 在可见光区域和紫外区域均有较强的吸收。对于 PTh 和 ZnO/PTh,400~600nm 之间的强吸收带源于 PTh 分子内 π - π^* 电子跃迁。在小于 400nm 波长范围内,ZnO 和 ZnO/PTh 都有光吸收,对应 ZnO 的本征带跃迁吸收,与 ZnO 相比,PTh 修饰的 ZnO 吸收带边有一些红移,间接说明 ZnO 表面有 PTh。

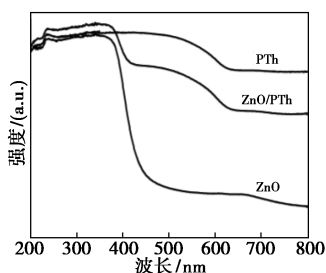


图 6 ZnO、ZnO/PTh 和 PTh 的 UV-Vis DRS 谱图

2.6 光致发光谱分析

图 7 为 ZnO/PTh 和 PTh 的室温光致发光谱图,激发波长为 350nm。由图可见,PTh 的荧光发射光谱最大峰值在 570nm,ZnO/PTh 的发射强度明显低于 PTh,降低原因可能源自复合物内部的电荷转移^[16]。具体来说,受激发的 PTh 分子内发生了 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,电子可能转移到 ZnO 导带,进而被 ZnO 表面的吸附氧捕获,生成了强氧化自由基。另外,ZnO 价带中的光生空穴也可能会转移至 PTh,这将有助于 ZnO 中光生空穴和光生电子的分离。

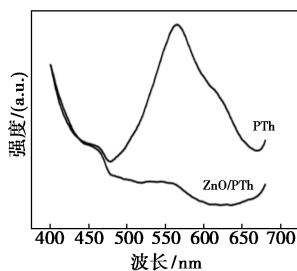


图 7 ZnO/PTh 和 PTh 的光致发光谱图

2.7 紫外激发室温气敏性能分析

气敏元件的响应和恢复性能曲线见图 8(a)。由图可见,在紫外辐射下,乙醇气体浓度分别是 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 25×10^{-6} 、 50×10^{-6} 和 100×10^{-6} ,对应的灵敏度分别是 2.4、3.3、5.2、7.8 和 12.6,表现出较好的室温气敏性质,元件有较好的重复性。在 25×10^{-6} 时,气敏材料的响应和恢复时间分别是 28s 和 31s,其他浓度下,响应和恢复时间都小于 40s,这源于复合材料的多孔结构,有利于气体分子扩散。

灵敏度与气体浓度关系曲线见图 8(b)。由图可见,有紫外光照射时,随着气体浓度增加,灵敏度逐渐增加,无紫外光照射,没有气敏性。

气敏元件的稳定性曲线见图 8(c),乙醇气体浓度 100×10^{-6} ,测试时间范围 60d,从中选取 28d 测试灵敏度。由图可见,前 5d,气敏元件灵敏度慢慢

下降,这可能是气敏元件表面敏感材料的逐步稳定期,从第 8d 开始,灵敏度逐渐稳定。

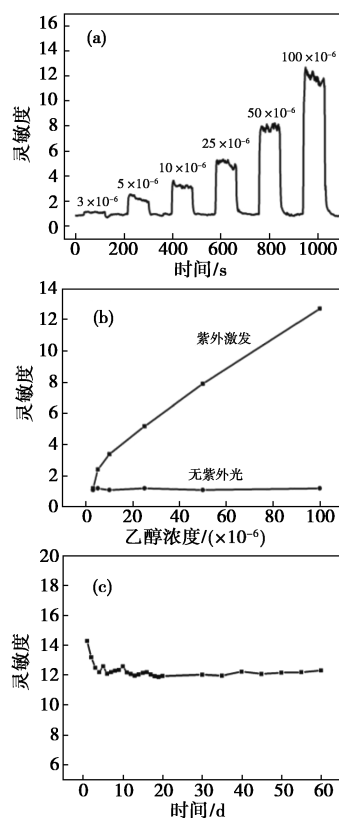


图 8 ZnO/PTh 的响应-恢复曲线图(a)、灵敏度与浓度关系曲线图(b)和稳定性曲线图(c)

2.8 紫外激发气敏机理分析

图 9(a)为紫外激发气敏机理示意图。在室温下,紫外光照射 ZnO 敏感材料,发生下列 4 个主要反应,分别见式(1)一式(4)。反应(1):紫外光辐射产生光生电子 $[e^-(h\nu)]$ 和光生空穴 (h^+) ,ZnO 电阻下降,电子由价带进入导带,光生空穴留在价带。反应(2):光生空穴与化学吸附的氧离子 $[O_2^-(ads)]$ 结合,避免了与光生电子复合,光生电子累积,利于后续反应。反应(3):材料表面吸附的 O_2 与光生电子结合形成光生氧离子 $[O_2^-(h\nu)]$,与化学吸附的氧离子 $O_2^-(ads)$ 相比,光生氧离子 $O_2^-(h\nu)$ 与 ZnO 表面的结合力较弱,具有比较高的反应活性,室温下就可以与乙醇分子反应,生成乙醛和水,光生氧离子释放电子回到 ZnO,材料电阻下降,产生气敏效应。

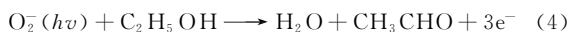
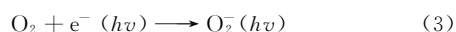
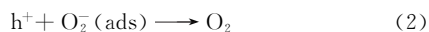
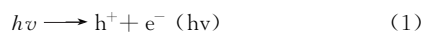


图 9(b)为光生电荷分离示意图。紫外光照射 ZnO/PTh, 部分光生空穴可由 ZnO 价带迁移到 PTh 的 HOMO(已占有电子的能级最高轨道)^[12]。之后, 部分光生空穴可能移动到 PTh 表面, 氧化吸附在 PTh 表面的乙醇分子, 这样, 避免了与光生电子的复合, 有利于光生电子和光生空穴的分离, 从而有利于表面化学反应(4)的发生。

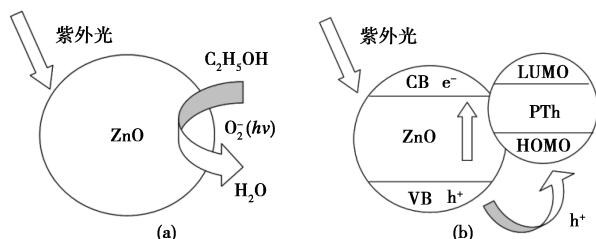


图 9 紫外激发气敏机理(a)和光生电荷分离(b)示意图

3 结论

利用两步法制备了二元复合材料 ZnO/PTh。ZnO 含有大量氧空位缺陷, 这有助于提高空气中氧分子的吸附能力和复合材料的气敏性能。结果表明, 紫外光照射时, ZnO/PTh 室温下对乙醇表现出较高的灵敏度, 响应和恢复时间较短。PTh 的掺杂使部分光生空穴由 ZnO 迁移到 PTh, 部分避免了光生电荷的重新复合, 有助于气敏性能提高。

参考文献

- [1] 桂阳海, 张宏忠, 刘贝贝, 等. 水热法制备 V_2O_5 掺杂纳米 In_2O_3 及其气敏性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 102-104.
- [2] Espinosa E H, Ionescu R, Chambon B, et al. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 127(1): 137-142.
- [3] Liu X, Sun J B, Zhang X T, et al. Novel 3D graphene aerogel-ZnO composites as efficient detection for NO_2 at room temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 211: 220-226.
- [4] Gong F L, Gong Y Y, Liu H Z, et al. Porous In_2O_3 nanocuboids modified with Pd nano particles for chemical sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 223: 384-391.
- [5] Zhang J, Wang S R, Xu M J, et al. Polypyrrole-coated SnO_2

hollow spheres and their application for ammonia sensor[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(5): 1662-1665.

- [6] 李博, 刘顺强, 刘磊, 等. 杨桃状 ZnO 纳米片微球的制备及气敏性能的研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(4): 591-595.
- [7] Chen H, Liu Y, Xie C S, et al. A comparative study on UV light activated porous TiO_2 and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 503-509.
- [8] Gong J, Li Y H, Chai X S, et al. UV-light-activated ZnO fibers for organic gas sensing at room temperature[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(2): 1293-1298.
- [9] Peng L, Zhao Q D, Wang D J, et al. Ultraviolet-assisted gas sensing: a potential formaldehyde detection approach at room temperature based on zinc oxide nanorods[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 136(1): 80-85.
- [10] Qin J L, Li R, Lu C Y, et al. Ag/ZnO/graphene oxide heterostructure for the removal of rhodamine B by the synergistic adsorption-degradation effects [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4231-4237.
- [11] Cui J B, Jiang J J, Shi L Q, et al. The role of Ni doping on photoelectric gas-sensing properties of ZnO nanofibers to HCHO at room temperature[J]. RSC Advances, 2016, 6(82): 78257-78263.
- [12] Zhang H, Zong R L, Zhao J C, et al. Dramatic visible photocatalytic degradation performance due to synergetic effect of TiO_2 with PANI [J]. Environmental Science Technology, 2008, 42(10): 3803-3807.
- [13] Wang J P, Wang Z Y, Huang B B, et al. Oxygen vacancy induced band gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(8): 4024-4030.
- [14] Uekawa N, Mochizuki N, Kajiwaru J, et al. Nonstoichiometric properties of zinc oxide nanoparticles prepared by decomposition of zinc peroxide[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(5): 929-934.
- [15] Ahn M W, Park K S, Heo J H, et al. Gas sensing properties of defect controlled ZnO nanowire gas sensor[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(26): 263103.
- [16] Peng X M, Zhang L, Chen Y W, et al. In situ preparation and fluorescence quenching properties of Polythiophene/ZnO nanocrystals hybrids through atom-transfer radical polymerization and hydrolysis[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(9): 2948-2955.

收稿日期: 2019-05-08