

基于 ZnS: Eu²⁺ 气敏薄膜的荧光猝灭型 硫化氢气体传感器研究

赵 芬¹ 江中伟² 冯文林^{1,2} 王 柯¹ 冯 序¹

¹重庆理工大学光电信息学院, 重庆 400054

²现代光电检测技术与仪器重庆市重点实验室, 重庆 400054

摘要 采用超声辅助水热/溶剂热生长法制备了高质量 ZnS: Eu²⁺ 光学气敏材料, 搭建了一套由 ZnS: Eu²⁺ 气敏薄膜、简易气室、微型光纤光谱仪及配套软件构成的气体传感器用以检测 H₂S 气体浓度, 该传感器稳定性好, 抗干扰能力强。采用荧光猝灭原理 Stern-Volmer 方程发现, 被测 H₂S 气体浓度与敏感元件荧光猝灭信号呈线性对应关系, 传感器响应快, 可实现对低浓度 H₂S 气体的高灵敏度检测。

关键词 探测器; 荧光猝灭; 气体传感器; 气敏薄膜; ZnS: Eu²⁺

中图分类号 TP212.14 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0916001

Study on H₂S Gas Sensor Based on Fluorescence Quenching of ZnS: Eu²⁺ Gas-Sensitive Film

Zhao Fen¹ Jiang Zhongwei² Feng Wenlin^{1,2} Wang Ke¹ Feng Xu¹

¹School of Optoelectronic Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China

²Chongqing Key Laboratory of Modern Photoelectric Detection Technology and Instrument, Chongqing 400054, China

Abstract High quality ZnS: Eu²⁺ gas-sensitive materials have been synthesized by the ultrasound assisted hydrothermal/solvothermal method, and a gas sensor which contains ZnS: Eu²⁺ gas-sensitive film, simple chamber, miniature fiber optic spectrometer as well as the supporting software has been put forward. The gas sensor has good stability and strong anti-jamming capability. It is found that the H₂S gas concentration and the sensitive component's fluorescence quenching signal correspond to linear relationship via fluorescence quenching Stern-Volmer equation, which indicates that the gas sensor responds quickly and can be used for high sensitivity real-time online monitoring of H₂S gas concentration.

Key words detectors; fluorescence quenching; gas sensor; gas-sensitive film; ZnS: Eu²⁺

OCIS codes 160.1890; 160.4670; 160.5690

1 引 言

目前常用气相色谱、红外吸收、热导分析等仪器分析气体^[1-2], 主要存在的问题是性价比低、现场监测机动性差。因此, 寻找一种高性价比、高灵敏度、便携式半导体气体传感器成为新一代气体检测技术的研究方向, 这不仅可以满足气体实时监测的需要, 还能够跟上可持续绿色发展的步伐。纵观国内外气敏材料及相应器件的研究现状, 稀土掺杂半导体及其纳米敏感膜具备诸多优势而迅速发展成为主力军^[3-5]。

ZnS 作为一种宽禁带半导体材料, 在太阳能电池、数据转换与存储、传感器以及紫外光敏涂层器械等领域有较好的应用前景^[6-9]。Luo 等^[10]提出在氧化空气环境中通过检测 ZnS 表面的光催化发光强度以确定四氯化碳浓度的新型气体传感器, 其研究表明该传感器线性检测范围为 0.4~114 μg/mL, 相关系数为 0.9986, 该方法简单、灵敏、高效且抗干扰能力强。Mehta 等^[11]使用聚乙二醇作为表面活性剂制备 ZnS 纳米颗粒, 研制出一种新的高

收稿日期: 2015-04-20; 收到修改稿日期: 2015-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(51304260)、教育部重点科技项目(212139)、重庆市科委自然科学基金(cstc2012jjA40057)

作者简介: 赵 芬(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事微纳光电材料与器件方面的研究。E-mail: 416644511@qq.com

导师简介: 冯文林(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事微纳光电材料与器件方面的研究。

E-mail: wenlinfeng@126.com(通信联系人)

灵敏度发光传感器,用于检测水溶液中氰化物离子的浓度,其研究表明该传感器对氰离子具有较低检出限,且抗干扰能力强。Asad^[12]提出一种基于Cu修饰的碳纳米管并在室温下进行操作的H₂S气体传感器,在 $5 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ 范围的H₂S气体中有着显著响应,其响应时间约为10 s,恢复时间约为15 s。Pal等^[13]研究表明ZnS有优异的光催化性能和选择还原性,当遇到敏感源产生荧光猝灭后其吸收带边明显红移。

大量研究表明^[10-14],针对H₂S气体检测的ZnS基气体传感器在易燃易爆环境中响应快,稳定性好,优于普通的旁热式气体传感器,且探测信号不受电磁干扰。但是大多数气体传感器的恢复响应时间长,探测信号弱,检出限高。若要提高传感器的性能,就要从敏感材料的微观结构以及增强探测信号入手。基于此,本文采用超声辅助水热/溶剂热生长法以玻片为衬底制备了高质量ZnS气体敏感膜。该敏感膜比表面积大,易于与气体充分接触,加之采用稀土元素Eu掺杂,可以提高发光信号的强度,易于探测。同时,以荧光猝灭Stern-Volmer理论为指导,以StellarNet公司生产的Blue-Wave (VIS25)微型光纤光谱仪为气体检测工具,搭建了基于ZnS气敏材料的H₂S气体传感实验平台。

2 实 验

2.1 ZnS:Eu²⁺合成与表征

制备样品时,选择Zn(CH₃COO)₂为样品锌源,H₂NCSNH₂为样品硫源,同时向样品中掺入微量铕(掺杂物质的量比为 3.5×10^{-5}),以乙二醇(EDA)溶液作为溶剂,分别超声30 min、1 h后转入反应釜中进行水热/溶剂热反应^[15-16]。采用日本岛津公司XRD-6000型X射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行测试分析,其加速电压为40 kV,管电流为150 mA,辐射源为Cu靶K_α辐射($\lambda=0.15406$ nm),其XRD测试结果如图1所示,从图1可以看出三强峰值($2\theta: 28.586^\circ, 47.727^\circ, 56.553^\circ$)能很好地匹配纤锌矿结构的ZnS晶相(008),(110),(118),其产物能够与硫化锌标谱(PDF#39-1363)匹配,这表明实验成功合成ZnS:Eu²⁺晶体^[16]。由谢乐方程($S = k\lambda/\beta \cos \theta$)可计算得到晶粒平均尺寸 $S \approx 9.4$ nm。

图2所示为控制pH值等于8,EDA辅助制备的ZnS:Eu²⁺的扫描电子显微镜(SEM)(JSM-7800F-SEM,日本电子JEOL)图像,其SEM显示形貌为片状卷曲形成的棒状结构,宽度约为90 nm,长度约为500 nm。

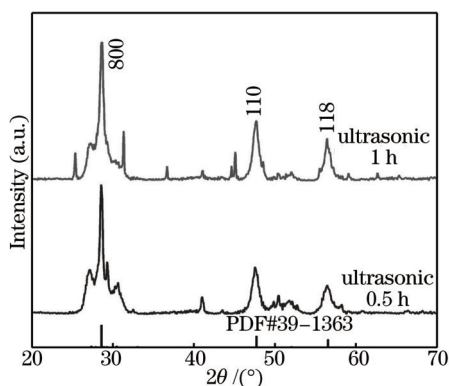


图1 超声辅助制备ZnS:Eu²⁺的XRD图

Fig.1 XRD patterns of ultrasonic-assisted prepared ZnS:Eu²⁺

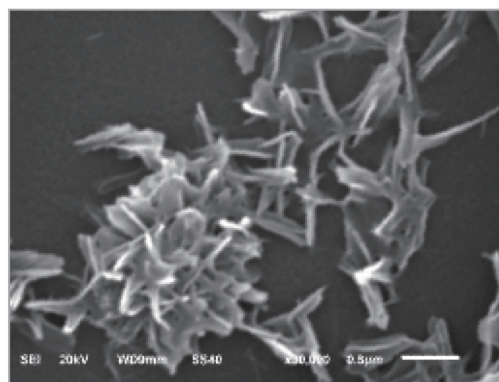


图2 EDA辅助制备ZnS:Eu²⁺的SEM图像

Fig.2 SEM image of EDA-assisted prepared ZnS:Eu²⁺

2.2 传感元件的制作

荧光猝灭型气体传感器的核心部件是激发产生荧光的气敏薄膜,其发射荧光的相对强度以及猝灭程度是传感器工作与否的重要指标。将制备的ZnS:Eu²⁺气敏材料用丙酮超声分散后旋涂在石英玻璃衬底表面,充分干燥后作为敏感元件待用。

2.3 气室设计及制作

设计以敏感元件为基础的气室如图3所示,气室由金属铜接头衔接而成,包括一个进气口和一个出气口,允许H₂S气体流进流出,有一个可调节深度的插孔和一个传感元件支座,插孔用于调节光纤探头最佳位置,而石英玻片连同橡胶圈被装入插孔底部用于隔绝光纤探头和气流,防止光纤探头被腐蚀。传感元件固定在接头内腔的支座上,直接置于气流之中,确定好光纤探头能够接收到信号的最佳位置后,将其固定在插孔内,各接口均使用聚四氟乙烯封胶带密封以保证气密性。

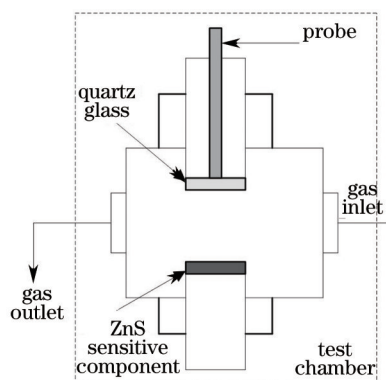


图3 简易气室设计图

Fig.3 Design of simple chamber

2.4 传感器实验平台搭建

采用 Blue-Wave(VIS25, StellarNet 公司, 美国) 微型光纤光谱仪, 两路混气仪, 铁架台, 自制气室, 敏感元件等搭建硫化锌纳米材料荧光猝灭型气体传感系统, 并用电脑以及相应软件(SpectraWiz)等搭建实验测试平台, 如图4所示。图4中微型光纤光谱仪表征传感元件的发光特性, 微型LED光源波长为 390 nm, 功率为 0.5 W。

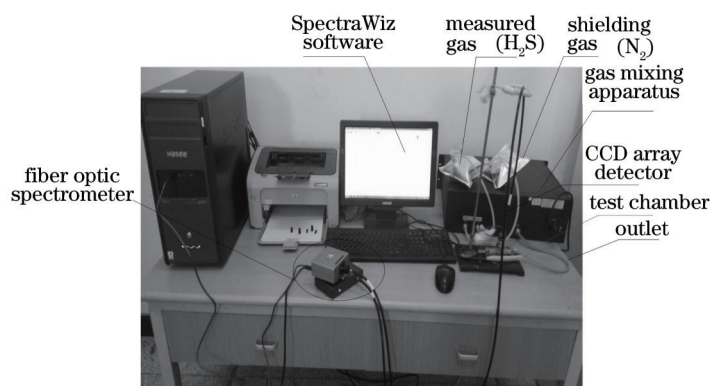


图4 传感实验平台

Fig.4 Sensing experiment platform

3 结果分析

3.1 稳定性测试

使用搭建的气体传感器测试系统, 固定好敏感元件以及光纤探头后, 系统在向气室注入待测气体之前, LED-390 nm 近紫外光激发下, 光源照射到敏感元件上时敏感元件显示出稳定的蓝-绿荧光。间隔 10 s 对敏感元件荧光发射强度进行采样, 如图5所示。对系统的稳定性及静态误差进行分析, 光纤探头检测到的敏感

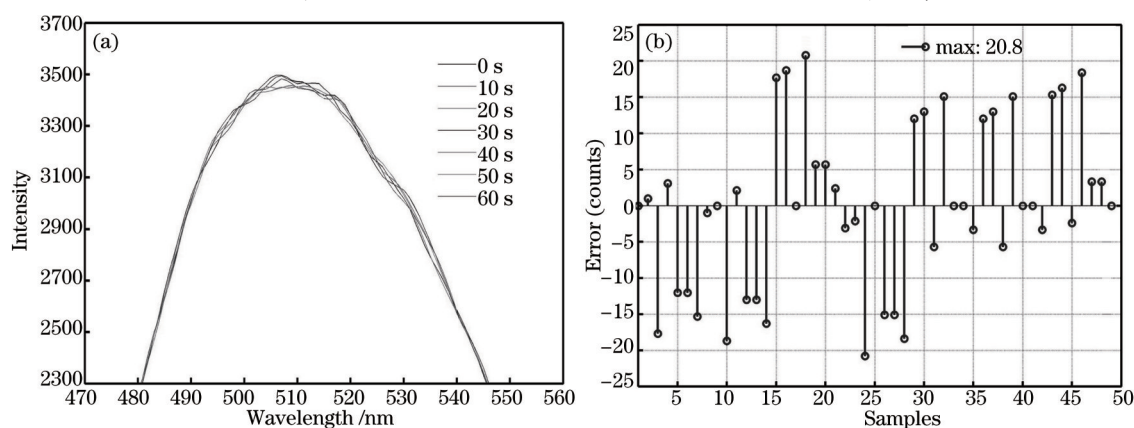


图5 系统稳定性曲线

Fig.5 Stability curves of the system

元件荧光发射状态稳定性较好,最大静态误差为±20.8 counts。

3.2 H₂S 对敏感元件的猝灭特性

硫化氢敏感元件在接触不同浓度硫化氢时的发射光谱如图6所示。硫化氢浓度逐步增加,S1~S11对应的气体体积从0,1,2,3 mL逐渐变化到10 mL(1 mL气体进入气室以后浓度约为 1.99×10^{-6} mol/mL,其他气体浓度按照相应的标准进行换算,直到10 mL气体通入气室后对应的浓度为 19.9×10^{-6} mol/mL)所测试的荧光强度猝灭曲线,2 s记录一次数据,其中光谱软件积分时间为397 ms,记录不同H₂S浓度下所有发射峰数据并进行分析。实验制备H₂S敏感元件在390 nm的光源激发下显示出两个强烈的发射峰,分别位于502 nm和508 nm,两个峰值差异较小,整体形成一个在500~520 nm的宽发射带。敏感元件在508 nm处的发光强度(以及其他峰值)随H₂S气体浓度的增加而衰减,可以看出,即使较低浓度的H₂S气体也能产生明显的荧光猝灭,具有较高的灵敏度。

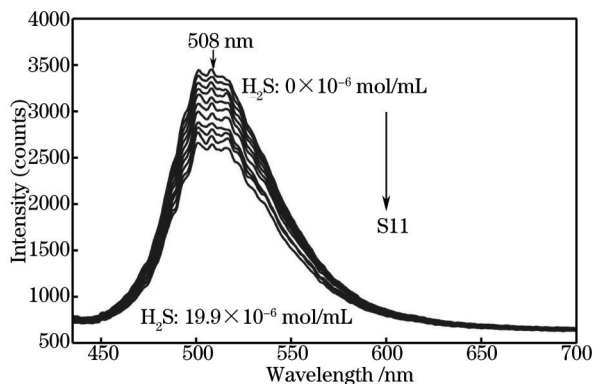


图6 荧光猝灭曲线

Fig.6 Fluorescence quenching curves

3.3 传感器机制分析

上述过程主要是基于光化学反应中的荧光发射动态猝灭原理^[17-18],没有猝灭剂分子存在时,荧光物质受紫外激发到激发态然后辐射跃迁回基态进而发光^[18]。当猝灭剂分子进入体系后,敏感元件上的发光物质 ZnS: Eu²⁺与H₂S分子形成复合物,紫外光源激发使复合物处于亚稳态然后经非辐射跃迁回到基态,该过程使得荧光物质的发光强度低于没有猝灭剂分子时^[19-20],其荧光猝灭机理如图7所示。

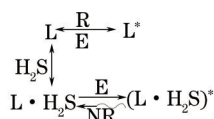


图7 光致发光的气体猝灭原理

Fig.7 Gas quenching theory of photoluminescence

E表示近紫外激发,R/NR表示辐射/非辐射跃迁,L表示处于基态的荧光分子,L*表示荧光分子受近紫外激发后处于激发态,L·H₂S表示基态荧光物质与H₂S气体结合形成复合物,(L·H₂S)*为复合物受近紫外激发到激发态。荧光物质可以和猝灭剂分子吸附形成复合物,也可以在一定条件下解析,还原到各自的状态。其吸附-解析过程导致的荧光猝灭现象的微观原理的一个可能的解释为:紫外光源照射荧光物质时产生大量光生空穴-电子对,没有猝灭剂分子时,这些光生空穴-电子对与荧光基质材料的离子不断复合,致使稀土Eu元素基态的粒子被激发到高能态,实现粒子数反转进而增强发光;但是荧光物质与猝灭剂分子复合的过程中损耗了原本抽运基态粒子的能量,使得到达激发态的粒子数减少,降低荧光物质的发光能力。该气敏传感器的设计思想是基于荧光猝灭 Stern-Volmer 方程^[21]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} C_{H_2S}, \quad (1)$$

式中I₀/I分别为不存在和存在硫化氢气体时的发光强度,C_{H₂S}为硫化氢气体浓度,K_{sv}为 Stern-Volmer 动态猝灭常数,可通过标准样品测量值进行标定。

3.4 响应特性

在固定波长508 nm处对荧光信号最大峰值的光谱数据进行采样,并将其相对发光强度的比值(I₀/I-1)对

1~10 mL测试范围内 H₂S 每次采样的平均值绘制成点状图,根据 Stern-Volmer 方程校准并通过一次拟合得出的曲线在图 8 中呈现良好的线性关系,表明通过气体对敏感元件的荧光猝灭来检测气体浓度是切实可行的。经过拟合后的曲线具有良好的线性度,曲线的斜率 $K_{sv}=0.014569$, y 轴截距为 -0.0019996 。

图 9 为 Stern-Volmer 理论模型的残余误差分析,给出了荧光猝灭数据与每个浓度的拟合数值之间的波动情况。残余误差的标准是 0.0059,并且出现的残余误差随机散布在零值附近,表明该模型能很好地描述荧光猝灭波动情况。

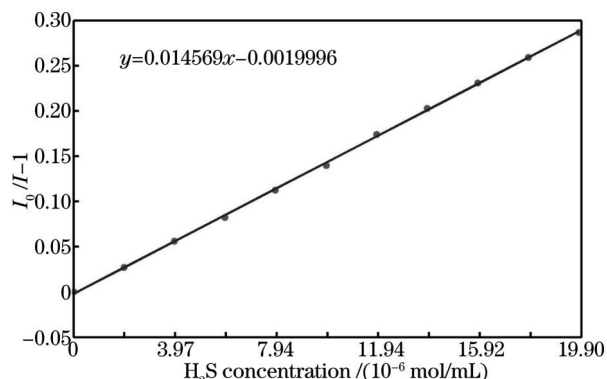


图 8 $(I_0/I-1)$ ~H₂S 浓度关系的 Stern-Volmer 曲线

Fig.8 Stern-Volmer curve of $(I_0/I-1)$ ~H₂S concentration

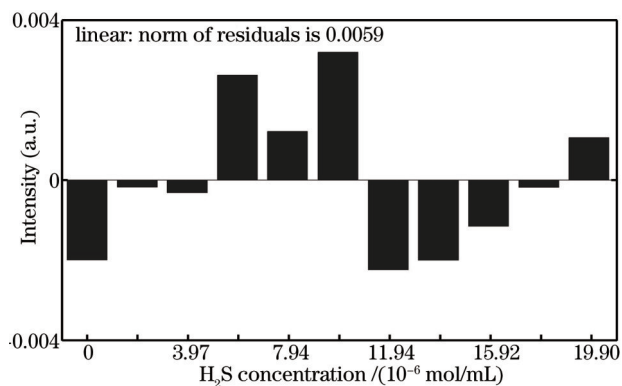


图 9 残余误差分析

Fig.9 Residual error analysis

为进一步探讨实验设计的光纤荧光猝灭型气体传感器的恢复、响应时间及其可逆性,系统调试完成之后分别对没有测试气体通入及通入 1 mL 硫化氢气体的响应及恢复曲线进行分析,采集最大峰值点以及通入气体以后光谱衰减后的峰值强度并绘制成曲线。考虑系统的稳定性,重复以上操作三次,并记录相关数据,总体恢复-响应曲线如图 10 所示。图 10 显示 ZnS 基荧光猝灭型传感器对 H₂S 气体具有快速的响应能力,且重复性和可逆性较好。根据响应时间(由最大峰值达到衰减间隔的 10%)以及恢复时间(由衰减后的峰值上升到峰值变换间隔的 90%)的定义,实验设计的传感器响应时间约为 3~4 s,恢复时间约为 5 s。

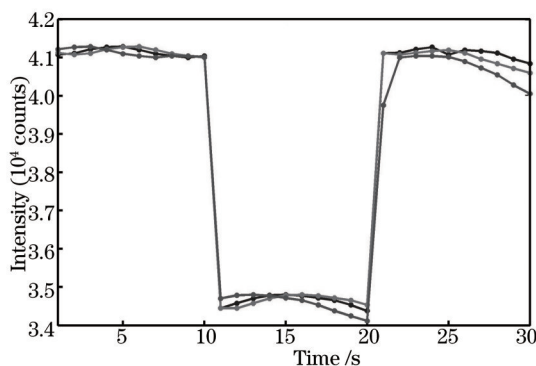


图 10 传感器响应恢复曲线

Fig.10 Response and recovery curves of the gas sensor

3.5 选择性和长期稳定性

表 1 敏感元件对多种气体的峰值响应

Table 1 Sensitive component's peak response for different gas

Samples	1	2	3	4	5
Test gas /mL	Air	C ₂ H ₅ OH	N ₂	SO ₂	H ₂ S
Peak intensity (counts)	2364.8	2352.7	2356.6	2351.9	2132

将 10 mL 空气以及乙醇蒸气、氮气、SO₂、硫化氢(纯度均为 99.99%)等气体分别通入气室中,在同等测试条件下,对设计的光纤荧光猝灭型气体传感器的选择性进行了研究。结果表明,在多次测量条件下,考虑到系统的静态误差约为 20.8 counts,敏感元件对乙醇蒸气、氮气、SO₂等气体几乎没有出现猝灭作用,其敏感物

质荧光发射峰值强度波动范围较小(约为 8.2~12.9 counts)。当通入 10 mL 硫化氢气体时, ZnS: Eu²⁺ 纳米敏感材料发射的荧光峰值强度迅速衰减 236.4 counts。可见, 在多种测试气体存在的条件下, 敏感元件能够有效识别硫化氢气体并且几乎不会被这些潜在的干扰物所猝灭, 如表 1 所示。因此, 实验中考虑到的杂质气体几乎不干扰该传感系统的响应, 这意味着该荧光猝灭型气体传感器具有良好的选择性。

实验制备的敏感材料对硫化氢气体有快速高效的响应能力, 在常温气室中储存 30 d 后, 对其再次进行敏感性测试, 所研制的光学传感器敏感性较之前表现的响应能力有所衰减, 期待以后深入研究。

4 结 论

搭建的基于 ZnS: Eu²⁺ 气敏材料的荧光猝灭型气体传感器, 能够检测出较低浓度的 H₂S 气体, 其检出限为 1.99×10^{-6} mol/mL, 响应时间为 3~4 s, 恢复时间为 5 s, 对比通入的气体浓度和检测出的气体浓度, 残余误差为 0.0059。

参 考 文 献

- 1 B Sotillo, P Fernández, J Piqueras. Optical characterization of Ga-doped ZnS micro- and nanostructures[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(5): 2103-2112.
- 2 J Díaz-Reyes, R S Castillo-Ojeda, R Sánchez-Espíndola, *et al.*. Structural and optical characterization of wurtzite type ZnS[J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(2): 103-109.
- 3 Dai Jiangyun, Feng Guoying, Chen Jiao, *et al.*. Thermal quenching characteristics of NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles and nanorods[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(2): 0206002.
代江云, 冯国英, 陈 蛟, 等. NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球和纳米棒的热淬灭特性[J]. *中国激光*, 2014, 41(2): 0206002.
- 4 K W Zhuang, Y Q Ji, P Sun, *et al.*. Effect of high-temperature ablation on protective coating of ZnS optical windows[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(s1): s10212.
- 5 B Renganathan, A R Ganesan. Fiber optic gas sensor with nanocrystalline ZnO[J]. *Optical Fiber Technology*, 2014, 20(1): 48-52.
- 6 Dai Fang, Li Kaiwei, Zhou Wenchao, *et al.*. Highly sensitive optical nanofiber bio-chemical sensor based on magnetic nanoparticles amplification[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1206003.
代 方, 李凯伟, 周文超, 等. 基于纳米磁珠放大的高灵敏度纳米光纤生化传感器[J]. *光学学报*, 2014, 34(12): 1206003.
- 7 B Renganathana, D Sastikumarb, R Srinivasanc, *et al.*. Nanocrystalline samarium oxide coated fiber optic gas sensor[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 186: 122-127.
- 8 Z Wang, D Y Wan, F Q Huang, *et al.*. Highly surface-textured and conducting ZnO:Al films fabricated from oxygen-deficient target for Cu(In, Ga)Se₂ solar cell application[J]. *Chinese Optics Letters*, 2014, 12(9): 093101.
- 9 Cheng Cheng, Wu Ziqi. Photoluminescence spectra of the CdSe/ZnS quantum dot doped polymethylmethacrylate material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(9): 0906003.
程 成, 吴兹起. CdSe/ZnS 量子点掺杂聚甲基丙烯酸甲酯材料的光致荧光光谱[J]. *光学学报*, 2013, 33(9): 0906003.
- 10 L Luo, H Chen, L Zhang, *et al.*. A cataluminescence gas sensor for carbon tetrachloride based on nanosized ZnS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 635(2): 183-187.
- 11 S K Mehta, K Salaria, A Umar. Highly sensitive luminescent sensor for cyanide ion detection in aqueous solution based on PEG-coated ZnS nanoparticles[J]. *Spectrochim Acta A*, 2013, 105: 516-521.
- 12 M Asad, M H Sheikhi, M Pourfath, *et al.*. High sensitive and selective flexible H₂S gas sensors based on Cu nanoparticle decorated SWCNTs[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 210: 1-8.
- 13 B Pal, B Pal. Tuning the optical and photocatalytic properties of anisotropic ZnS nanostructures for the selective reduction of nitroaromatics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263(1): 200-208.
- 14 S Kumar, N K Verma. Room temperature magnetism in cobalt-doped ZnS nanoparticles[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, 28(1): 137-142.
- 15 M Xin, L Hu. Luminescence properties of ZnS:Cu, Eu semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(8): 087804.
- 16 Zhao Fen, Feng Wenlin, Zhang Weijie, *et al.*. Effect of different surfactants on the morphology of ZnS:Eu²⁺ synthesized by hydrothermal/solvothermal method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(12): 1-7.

- 赵 芬, 冯文林, 张伟杰, 等. 不同表面活性剂对水热/溶剂热法制备 ZnS:Eu²⁺形貌的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(12): 1-7.
- 17 M M F Choi, D Xiao. Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 403(1-2): 57-65.
- 18 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia, *et al.*. ⁴f5d transition and energy transfer of Tb³⁺ doped Y₂O₃ nanocrystalline[J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(2): 295-301.
- 孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞, 等. Tb³⁺掺杂 Y₂O₃纳米晶体中 Tb³⁺离子⁴f5d跃迁及能量传递的研究[J]. 光学学报, 2007, 27(2): 295-301.
- 19 Jiang Desheng, Zhao Shiwei, Han Yun, *et al.*. Optic fiber oxygen sensor based on fluorescence quenching[J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(3): 381-384.
- 姜德生, 赵士威, 韩 蕴, 等. 一种基于荧光猝灭原理的光纤氧气传感器[J]. 光学学报, 2003, 23(3): 381-384.
- 20 Zhang Guangwei, Fan Quli, Huang Wei, *et al.*. Synthesis and quenching behavior of a novel cationic poly(p-phenylenevinylene) related copolymer[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(2): 413-416.
- 张广维, 范曲立, 黄 维, 等. 新型聚苯撑乙烯类阳离子共轭聚合物的合成及其荧光猝灭行为[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(2): 413-416.
- 21 J Wang, Y X Song, J Y Sun, *et al.*. Miniature fluorescent sensor for chloride ion concentration determination based on modified Stern-Volmer equation[J]. Measurement, 2013, 46(10): 3982-3987.

栏目编辑: 吴秀娟