

doi:10.3788/gzxb20184710.1028001

基于 ZnCeS 的荧光猝灭型硫化氢气体传感器

杨晓占, 雷勇, 肖虎, 冯文林

(重庆理工大学 理学院 物理与能源系, 重庆 400054)

摘要:采用高温固相法制备了 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 光学气敏材料, 搭建了一套由 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 气敏薄膜、简易气室、光纤光谱仪及配套软件构成的气体传感器用以检测 H_2S 气体. 实验结果表明: 该 H_2S 气体传感器的检测限为 4.28 ppm, 稳定性好、灵敏度高、抗干扰能力强. 采用荧光猝灭的 Stern-Volmer 方程分析发现, H_2S 气体浓度与敏感元件荧光猝灭信号呈良好的线性对应关系, 且整个传感器制作简单、响应迅速, 可实现对低浓度 H_2S 气体的高灵敏检测.

关键词: 高温固相法; 气敏材料; 光纤传感; H_2S ; $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$

中图分类号: TN201

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)10-1028001-6

Optical Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on the Fluorescence Quenching of ZnCeS

YANG Xiao-zhan, LEI Yong, XIAO Hu, FENG Wen-lin

(School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ optical gas sensing material was successfully prepared by high temperature solid phase method. A gas sensor is composed of $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ gas sensitive film, simple gas chamber, micro optical fiber spectrometer and supporting software was built to detect H_2S gas. The experimental results confirm that the H_2S gas sensor has the characteristics of good stability and strong anti-interference ability. By using the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching principle, it was found that the measured H_2S gas concentration had a linear relationship with the fluorescence quenching signal of the sensitive element. The sensor has a fast response and can be used to detect with high sensitivity of the low concentration H_2S gas.

Key words: High temperature solid phase method; Gas sensitive material; Optical fiber sensing; H_2S ; $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$

OCIS Codes: 280.1120; 160.2540; 070.4790; 060.2370

0 引言

硫化氢(Hydrogen sulfide, H_2S) 是一种腐蚀性极强的剧毒气体, 广泛存在于石油、化工、钢铁等生产环节, 是大气的主要污染物之一^[1]. 在我国, H_2S 泄漏和中毒事件常见报道, 而 H_2S 急性中毒导致的死亡率位列职业中毒的首位, 因此, 实现 H_2S 的灵敏、稳定、实时快速检测尤为重要. 近年来, 用于 H_2S 灵敏检测的电化学传感器、光学传感器、压电传感器等成为研究热点, 其中, 光学传感器因其灵敏度高、体积小、抗电磁干扰、易集成、常温检测等优点而备受关注^[2-3].

要实现目标气体的选择响应, 气敏材料的选取非常重要. 宽禁带半导体材料 ZnS 具有良好的极性表面, 优秀的传输特性和热稳定性等, 是气敏材料的良好选择. 但纳米 ZnS 作为气敏传感器仍存在响应度低, 响

基金项目: 国家自然科学基金(No.51574054), 重庆市高校创新团队项目(No.CXTDX201601030)和重庆市教委科学技术研究项目(No.KJ1709198)资助

第一作者: 杨晓占(1981—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为光学敏感材料和光纤传感技术. Email: xiaozhan0107@126.com

收稿日期: 2018-06-12; **录用日期:** 2018-07-19

<http://www.photon.ac.cn>

应和恢复慢等问题^[4-5],制约了 ZnS 在气敏探测领域的应用.要使纳米 ZnS 满足荧光猝灭型气敏传感器的要求,必须有效提高纳米 ZnS 的荧光特性、电荷迁移率.本课题组前期研究证实^[6],辅助掺杂微量稀土元素能显著提升 ZnS 的荧光发射性能,且掺杂的纳米 ZnS 薄膜比表面积大,结构易控制,性能稳定.基于此,本文用高温固相法制备了 Ce³⁺ 掺杂 ZnS 的 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 纳米复合敏感材料,并以此设计搭建了荧光猝灭型光学气体传感器,用于对剧毒气体 H₂S 的检测研究.

1 实验

1.1 Zn_{1-x}Ce_xS 合成与表征

以氧化锌(ZnO)为锌源,升华硫(S)为硫源,同时向样品中掺入微量铈(Ce³⁺),准确称量混合后于玛瑙研钵中研磨一小时,转入管式炉,并通入 20 : 1(v/v)的氮气和氢气的混合气体,600℃退火 2 h 制得掺杂 Ce³⁺ 的 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 发光材料.

用 F-4600 荧光分光光度计测试所制备的 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 发光材料的激发和发射光谱,其荧光寿命用 Edinburgh FLS980 荧光光谱仪测试;用 Hitachi Su-70 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)对样品的形貌和能量色散 X 射线谱(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)特性进行表征.

1.2 传感系统的设计与制作

搭建包括光源、光纤环形器、气室、传感元件、探测器、光谱仪和电脑等的敏感性能测试系统,具体结构如图 1 所示.强荧光气敏材料薄膜是荧光猝灭型气体传感器的传感核心,本实验中将得到的强荧光 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 用乙醇超声分散后旋涂于石英片表面,充分干燥后既得所需传感元件.将 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 传感元件置于气室中央底座上固定,进气口和出气口分别在气室的两端,以确保气体与传感元件充分接触,与传感元件正对的是荧光探头,其插入气室的深度可通过带螺纹的夹具自由调节.测试前,小心调节光纤探头与敏感膜的距离,直至荧光信号达到最佳后固定,并用封口胶将各接口密封,以确保装置的气密性.光纤探头与光纤环形器相连,环形器中的光纤分两路,一路连接微型光源,另一路接连有计算机的光纤光谱仪,该环形器的作用是将光源的光导入并垂直照射底座上的敏感膜,同时将敏感膜所发出的荧光传输至光纤光谱仪.实验中选用的是发光波长为 380 nm 的微型光源,用以实时表征传感器件的发光性能.

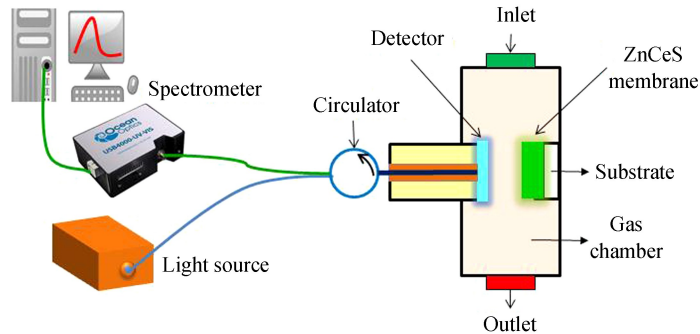


图 1 测试系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the test system

2 结果与讨论

2.1 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 性能的表征

图 2 是高温固相法制备的 ZnS 和 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图,由图可以看出,所制备的 ZnS 和 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 均能很好的与 ZnS 的标谱(PDF # 39-1363)对应.表 1 是根据 XRD 结果并用 Jade 软件计算出的晶体结构数据.由图 2 和表 1 分析可知,所制备的 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 具有 P63mc 点群结构,与 ZnS 相比,Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的晶相没有发生变化,晶胞参数仅有极小改变,这些结果表明,微量掺杂 Ce³⁺ 并没有改变 ZnS 的晶体结构.

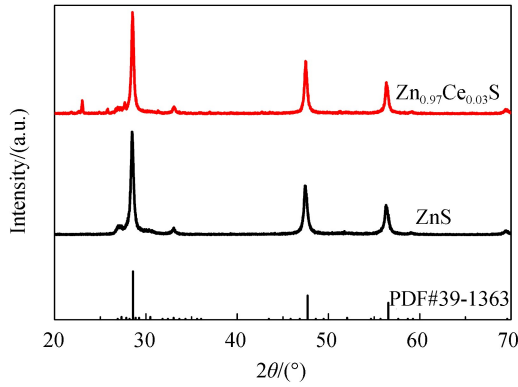


图 2 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

表 1 ZnS 和 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的晶体结构数据
Table 1 Crystal data for the ZnS and Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

Sample	<i>a</i> /(0.1 nm)	<i>b</i> /(0.1 nm)	<i>c</i> /(0.1 nm)	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	Crystal size
<i>x</i> =0	3,804.6	3,804.6	22,262.1	90	90	120	27.3
<i>x</i> =0.03	3,814.8	3,814.8	25,228.8	90	90	120	32.7

图 3 为 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的 SEM 形貌图和 EDS 图.从图中可以看出,所制备的 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 为 300 nm 左右的颗粒状,EDS 分析结果表明,所制备的样品中主要成分为 Zn 和 S,Ce 也被成功地掺入晶体中.

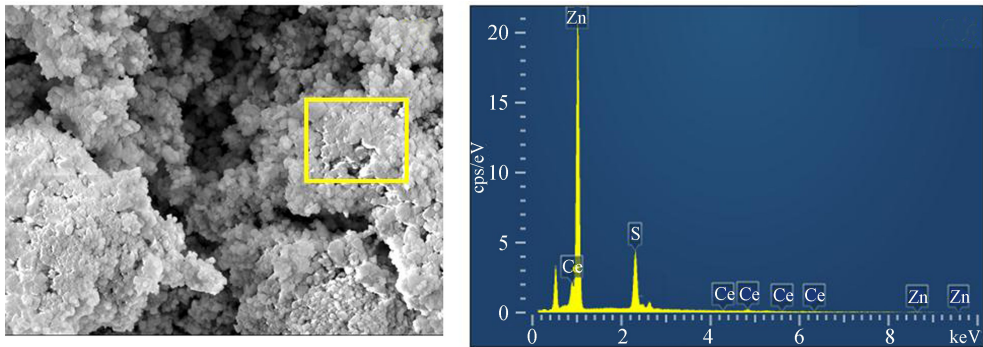


图 3 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的 SEM 和 EDS 图
Fig.3 SEM and EDS microanalysis of Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

ZnS 和 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光光谱如图 4 所示.从图中可以看到,在 380 nm 光的激发下,ZnS 不发光,而 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 在 500 nm 附近发出较强的黄绿色荧光.图 5 是 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光寿命测试及拟合结果.一般的,荧光衰减曲线符合多重指数函数,即

$$I(t) = A + B_1 e^{(-t/\tau_1)} + B_2 e^{(-t/\tau_2)} + B_3 e^{(-t/\tau_3)} \dots \quad (1)$$

定义参数 R_i 为

$$R_i = B_i / (\sum_{i=1}^n B_i) \quad (2)$$

而荧光寿命 τ 则由式(3)计算得到.

$$\tau = \sum_{i=1}^n R_i \tau_i \quad (3)$$

本实验中,Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光衰减曲线符合二重指数函数,其具体对应参数如表 2 所示,并由此计算得到 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光寿命为 4.99 μ s.

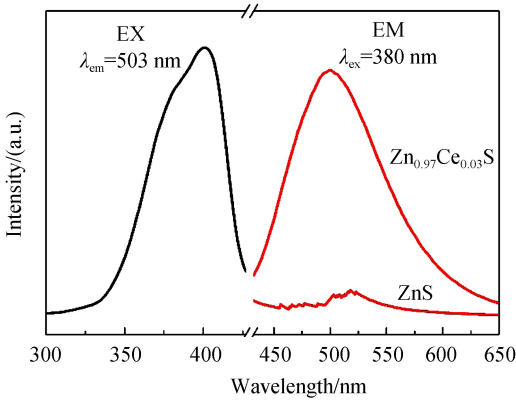


图 4 ZnS 和 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of ZnS and Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

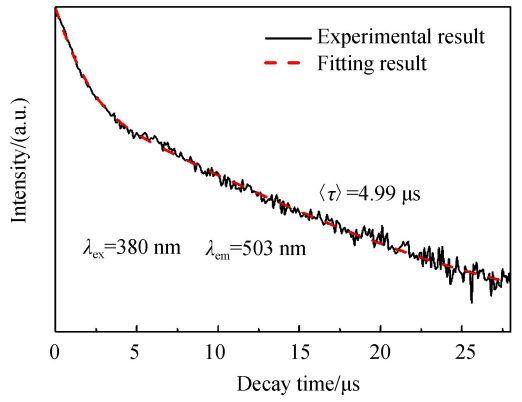


图 5 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光寿命图

Fig.5 Fluorescence lifetime diagram of Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

表 2 Zn_{0.97}Ce_{0.03}S 的荧光衰减曲线拟合参数

Table 2 The fitting parameters of decay curve data for Zn_{0.97}Ce_{0.03}S

Sample	τ_1 /ns	τ_2 /ns	B_1	B_2	R_1	R_2	χ^2	A
Zn _{0.97} Ce _{0.03} S	1 013	7 178	4 266	1 072	36.95%	64.05%	1.055	22.13

2.2 传感器测试系统稳定性测试

借助气体传感器测试系统,固定好敏感元件以及光纤探头后,不向气室注入待测气体,在 LED-380 nm 近紫外光激发下,传感元件发射出 500 nm 左右的强荧光,每隔 10 s 采集一次荧光光谱,并对比各次采集光谱的荧光强度如图 6 所示.取 503 nm 处的荧光强度进行分析,得到七次测量的标准偏差 σ 为 12.47,该结果表明所制得的敏感元件具有良好的发光稳定性.

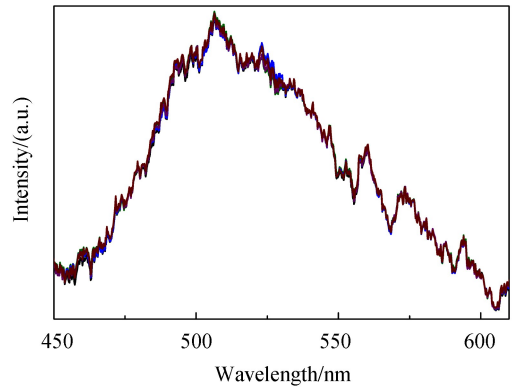


图 6 系统稳定性测试

Fig.6 Stability test of the system

2.3 硫化氢敏感性能测试与分析

实验选用的监测波长为 503 nm,所检测 H₂S 气体的浓度从 0 ppm 逐步增加到 90 ppm,传感器接触不同浓度 H₂S 时的荧光猝灭光谱如图 7 所示.由图 7 可知,H₂S 敏感元件的荧光强度随通入气室 H₂S 气体浓度的增加而衰减,即使浓度低至 5 ppm 的 H₂S 气体,也可引起敏感元件明显的猝灭现象.图 8 是依据图 7 中 503 nm 处的荧光强度与其对应的 H₂S 浓度信息的关系图.其线性拟合的斜率 K 为 8.748 7,依据检测限 $LOD=3\sigma/K^{[12]}$,推得该传感器的检测限为 4.28 ppm,此结果表明该传感器具有较高的灵敏度.

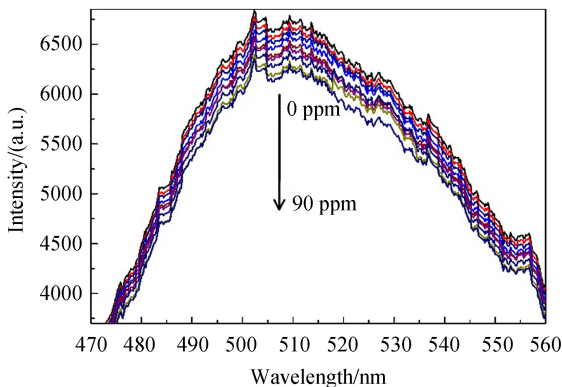


图 7 荧光猝灭曲线

Fig.7 Fluorescence quenching curve

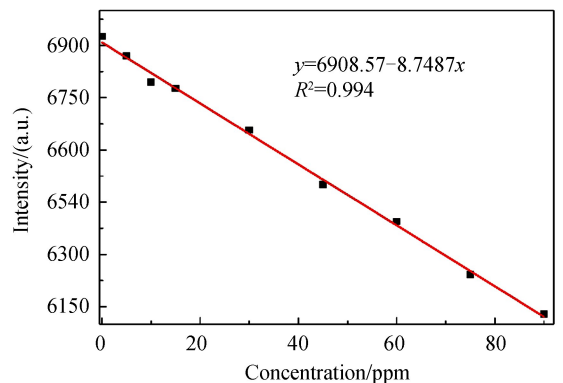


图 8 荧光强度与 H₂S 浓度的关系及线性拟合结果

Fig.8 Relation of PL intensity against the concentration of H₂S

据分析,该荧光猝灭过程为目标气体与 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 分子之间的相互作用造成的,即荧光的动态猝灭过程^[7-9],在动态猝灭过程中,荧光物质的激发态分子通过与猝灭剂分子的碰撞作用,以能量转移机制或电荷转移机制丧失激发能而返回基态^[10].具体来讲,当向含有 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 薄膜气敏元件的气室中通入不同浓度的 H_2S 时,作为猝灭剂的 H_2S 分子接触到气敏薄膜并与其发生碰撞作用,使得强荧光的 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 薄膜失去能量从激发态回到基态.动态猝灭效率与荧光物质激发态分子的寿命和 H_2S 的浓度有关,其动态猝灭的参数关系及 Stern-Volmer 方程为

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [H_2S] \tag{4}$$

$$K_{SV} = K_q \tau \tag{5}$$

式中, I_0 、 I 分别是通入 H_2S 气体前后气敏薄膜的荧光强度, $[H_2S]$ 是通入 H_2S 气体浓度, K_q 是猝灭速率常数, K_{SV} 是动态猝灭常数,反映了荧光发光分子与荧光猝灭剂分子扩散和相互碰撞达到动态平衡时的量效关系.为进一步探究 H_2S 分子对 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 的荧光猝灭性能,以 $(I_0/I - 1)$ 为纵轴,以 0 ppm ~ 90 ppm 浓度范围的 H_2S 的浓度为横轴,其分析结果如图 9 所示.图 9 显示 $(I_0/I - 1)$ 与 H_2S 的浓度呈现良好的线性关系 ($R^2 = 0.98739$),此结果与 Stern-Volmer 方程相符合,验证了 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 作为气体传感器的准确性和合理性,并根据 Stern-Volmer 方程线性拟合后的斜率得 $K_{SV} = 0.00082 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,并据式(5)推得 $K_q = 24.1532 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,进一步证实了猝灭机制为动态猝灭^[11].

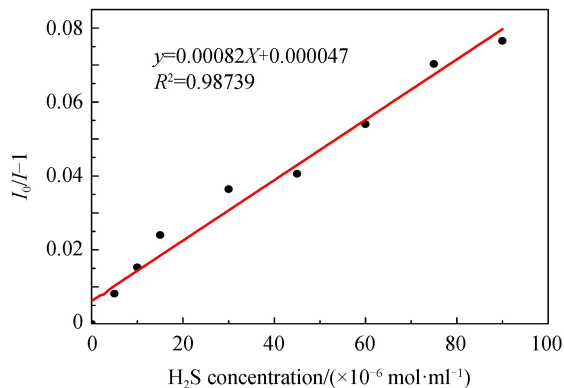


图 9 $(I_0/I - 1)$ - H_2S 浓度关系的 Stern-Volmer 曲线
Fig.9 The Stern-Volmer curve of the relationship between $(I_0/I - 1)$ - H_2S concentration

2.4 响应特性分析

将 6 mL 相同浓度的一氧化碳、氮气、二氧化碳、硫化氢等气体分别通入气室,保持相同的测试条件,对所设计的光纤荧光猝灭型 H_2S 气体传感器的选择性进行了评价,其结果如图 10 所示.多次测量结果表明,一氧化碳、氮气、二氧化碳等气体没有引起敏感元件明显的猝灭作用,荧光强度波动范围较小(约为 14.7~91 counts).而 6 mL 的 H_2S 气体则引起 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 敏感元件的荧光峰值强度迅速衰减 457.39 counts.由此推得,多种测试气体并存的情况下, H_2S 气体能被敏感元件有效识别并引起明显的荧光猝灭,而干扰气体很难引起明显的猝灭效应,这表明该荧光猝灭型 H_2S 气体传感器具有良好的选择性.

为评价实验设计的荧光猝灭型传感器对 H_2S 气体的恢复、响应时间及其可逆性,分别对气室通入 1 mL H_2S 气体的响应及恢复曲线进行分析,采集通入气体前后 503 nm 处的荧光峰值强度并绘成曲线.考虑系统的稳定性,重复以上操作 7 次,其恢复-响应曲线如图 11 所示.由图 11 可以看出,该传感器对 H_2S 气体

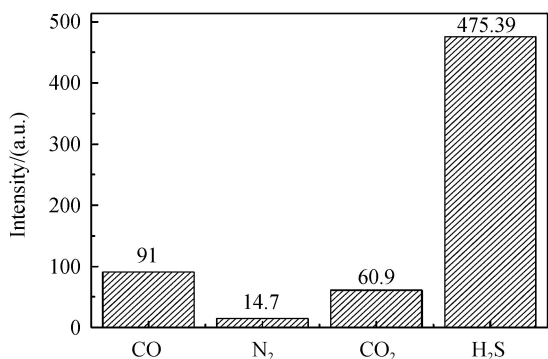


图 10 敏感元件对 H_2S 的选择性评价

Fig.10 Selective evaluation of H_2S by sensitive elements

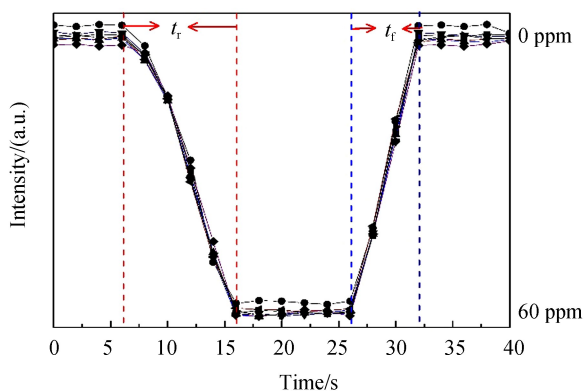


图 11 传感器响应恢复曲线

Fig.11 Response and recovery curves of the gas sensor

的响应时间为 9~10 s,恢复时间为 5~6 s,且重复性和可逆性良好,该结果表明 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 基荧光猝灭型传感器对 H_2S 气体具有良好的稳定性和快速的响应能力.

3 结论

利用高温固相法合成了 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 荧光材料,以 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 薄膜制备敏感元件,设计并搭建了基于 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 气敏材料的荧光猝灭型光纤气体传感器. H_2S 气体能引起该传感元件明显的荧光猝灭效应,其检测限为 4.28 ppm.猝灭过程中的 $(I_0/I-1)$ 与 H_2S 的浓度呈现良好的线性关系($R^2=0.98739$),其 Stern-Volmer 猝灭常数 $K_{SV}=0.00082 L \cdot mol^{-1}$,猝灭速率常数 $K_q=24.1532 mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$,同时,该传感器表现出对 H_2S 气体良好的选择性和快速的响应能力.因此,强荧光的 $Zn_{0.97}Ce_{0.03}S$ 纳米材料适合作为低浓度 H_2S 气体的敏感材料并用于制作荧光猝灭型 H_2S 气体传感器,用于低浓度 H_2S 气体的高敏感监测.

参考文献

- [1] PASDEY S K, KIM K H, TANG K T. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **32**: 87-99.
- [2] FENG Xu, YANG Xiao-zhan, HUANG Guo-jia, *et al.* Hydrogen sulfide gas sensor based on Cu ion-deposited Graphene-coated tapered photonic crystal fiber[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, **46**(9): 0923002.
冯序, 杨晓占, 黄国家, 等. 基于铜离子沉积石墨烯涂层锥形光子晶体光纤的硫化氢传感器[J]. 光子学报, 2017, **46**(9): 0923002.
- [3] WANG Yan-yan, DAI Zhi-yong, TANG Dong-lin. Development status of optical hydrogen sulfide gas sensor[J]. *Sensor World*, 2016, **22**(9): 13-17.
王岩岩, 代志勇, 唐东林, 光学硫化氢气体传感器的研究现状及发展[J]. 传感器世界, 2016, **22**(9): 13-17.
- [4] WANG X F, XIE Z, HUANG H T, *et al.* Gas sensors, thermistor and photodetector based on ZnS nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 6845-6850.
- [5] LI X Y, LI X, ZHU B Y, *et al.* Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**: 30956.
- [6] ZHAO Fen, JIANG Zhong-wei, FENG Wen-lin, *et al.* Study on H_2S gas sensor based on fluorescence quenching of $ZnS:Eu^{2+}$ gas-sensitive film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(9): 0916001.
赵芬, 江中伟, 冯文林, 等. 基于 $ZnS:Eu^{2+}$ 气敏薄膜的荧光猝灭型硫化氢气体传感器研究[J]. 光学学报, 2015, **35**(9): 0916001.
- [7] GHOSH K, RATHI S, ARORA D. Fluorescence spectral studies on interaction of fluorescent probes with Bovine Serum Albumin (BSA) [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, **175**: 135-140.
- [8] GEETHANJALI H S, NAGARAJA D, MELAVANKI R M, *et al.* Fluorescence quenching of boronic acid derivatives by aniline in alcohols-A Negative deviation from Stern-Volmer equation[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, **167**: 216-221.
- [9] KONESWARAN M, NARAYANASWAMY R. Ultrasensitive detection of vitamin B6 using functionalised CdS/ZnS core-shell quantum dots[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **210**: 811-816.
- [10] WANG L, LI H, YANG Y, *et al.* Identifying structural characteristics of humic acid to static and dynamic fluorescence quenching of phenanthrene, 9-phenanthrol, and naphthalene[J]. *Water Research*, 2017, **122**: 337-344.
- [11] ZHANG J P, NA L H, JIANG Y X, *et al.* A fluorescence-quenching method for quantitative analysis of Ponceau 4R in beverage[J]. *Food Chemistry*, 2017, **221**: 803-808.
- [12] SONG Y J, LV J H, LIU B X, *et al.* Temperature responsive polymer brushes grafted from graphene oxide: an efficient fluorescent sensing platform for 2,4,6-trinitrophenol[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**: 7083-7092.

Foundation item: The National Nature Science Foundation of China (No. 51574054), the University Innovation Team Building Program of Chongqing (No. CXTDX201601030), and the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (No. KJ1709198)

引用格式: YANG Xiao-zhan, LEI Yong, XIAO Hu, *et al.* Optical Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on the Fluorescence Quenching of $ZnCeS$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(10): 1028001

杨晓占, 雷勇, 肖虎, 等. 基于 $ZnCeS$ 的荧光猝灭型硫化氢气体传感器[J]. 光子学报, 2018, **47**(10): 1028001