

自组装的四(4-*N,N*-二乙胺基苯基)卟啉/多酸(钠) 有机/无机复合薄膜及其气敏性质

邢传旺¹ 李 东¹ 刘承奔¹ 孔 霞¹ 李希友¹ 陈艳丽^{*,1} 姜建壮^{*,1,2}

(¹ 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580)

(² 北京科技大学化学与生物工程学院, 功能分子与晶态材料科学
与应用北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 选择 Keggin 型 12-磷钨酸(TPA)及其钠盐(NaTP)水溶液为亚相, 用四(4-*N,N*-二乙胺基苯基)卟啉化合物(H₂TNPP)自组装膜为功能模板, 采用低成本的 QLS 法成功制备了 2 种新型有机/无机复合材料: H₂TNPP/TPA, H₂TNPP/NaTP QLS 薄膜。薄膜结构、形貌及半导体性质测试发现: H₂TNPP 分子在 H₂TNPP/TPA, H₂TNPP/NaTP 复合膜中均采取 *H*-聚集模式, TPA 亚相上 *H*-聚集程度更大。而在纯 H₂TNPP 膜中其为 *J*-聚集模式。3 种薄膜表面均为纳米颗粒形貌, 以 H₂TNPP/NaTP 膜表面颗粒均一, 颗粒尺寸最小 (~60 nm), H₂TNPP/TPA 膜表面缺陷较多, 颗粒尺寸最大 (~150 nm)。薄膜导电性依次为 H₂TNPP/NaTP ($3.00 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) > H₂TNPP/TPA ($2.49 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) > H₂TNPP 膜 ($1.53 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。常温气敏测试发现: 3 种薄膜在 30 s 内对浓度小于 $1.88 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 NO₂ 气体都有响应, 灵敏度依次为 H₂TNPP/NaTP (43%) > H₂TNPP 膜 (16%) > H₂TNPP/TPA (4.5%)。具有最小颗粒尺寸和最高导电性的 H₂TNPP/NaTP 复合薄膜具有最高的灵敏度, 并且对 NO₂ 检测限低至 $0.094 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。显示出了非常高的实际应用价值。本研究为制备低成本、高灵敏度、环境友好的快速室温 NO₂ 气敏器件提供了一种新的策略。

关键词: 卟啉; 多酸; 自组装; 有机/无机薄膜; 气敏性质; NO₂; 室温响应

中图分类号: O626.13; X831

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)11-2110-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.230

Self-assembled Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites of Tetrakis(4-*N,N*-diethylaminophenyl)Porphyrin/Polyacid (Sodium Polyacid) and Highly Sensitive Responses toward NO₂

XING Chuan-Wang¹ LI Dong¹ LIU Cheng-Ben¹ KONG Xia¹

LI Xi-You¹ CHEN Yan-Li^{*,1} JIANG Jian-Zhuang^{*,1,2}

(¹ China University of Petroleum (East China), School of Science, Qingdao 266580, China)

(² Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials,
Department of Chemistry University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The novel H₂TNPP/TPA and H₂TNPP/NaTP organic-inorganic hybrid nanocomposites [H₂TNPP = tetrakis(4-*N,N*-diethylaminophenyl)porphyrin, TPA = the phosphotungstic acid and NaTP = sodium phosphotungstate] are fabricated by a simple QLS method. *H*-type molecular stacking mode with a tilted edge-on orientation of the H₂TNPP has been formed in the hybrid films. The intermolecular face-to-face π - π interaction and film microstructures are effectively improved by introducing inorganic TPA and NaTP within the organic H₂TNPP films, compared with the pure H₂TNPP film. In particular, good film-conductivity, smaller grain size and large

收稿日期: 2017-07-26。收修改稿日期: 2017-08-31。

国家自然科学基金(No.21371073)、中央高校基本科研业务费专项资金(No.16CX06022A)、国家级大学生创新创业训练计划(No.201710425075)和中国石油大学(华东)大学生创新创业训练计划(No.20161399)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yanlichen@upc.edu.cn, jianzhuang@ustb.edu.cn

specific surface area of $\text{H}_2\text{TNPP}/\text{NaTP}$ hybrid film render it excellent sensing property for NO_2 gas with the lowest detection limit of $0.094 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and highest sensitivity (43%) among the three kinds of films in room temperature, suggesting the great potential of semiconducting $\text{H}_2\text{TNPP}/\text{NaTP}$ organic-inorganic hybrid nanocomposites in the field of chemical sensors. The present result provides a new strategy to obtain high performance room-temperature gas sensors by the construction of organic/inorganic hybrid structure combined with a low-cost solution-based method.

Keywords: porphyrin; polyacid; Self-Assembly; organic/inorganic composites; gas sensor; NO_2 ; room temperature response

0 引言

随着人们对环境及健康关注的日益增长,开发新的低成本、高性能、环境友好的气体传感材料及器件来监测环境中的有毒有害气体,已经成为一个优先发展的领域。卟啉是一类天然的大环化合物,与生命现象联系密切,广泛存在于自然界中。由于卟啉大的平面大环共轭分子结构和高的化学稳定性,以及分子结构的可修饰性,在生物化学、光电催化及气体传感等领域被广泛研究和应用^[1-4]。然而,卟啉分子较差的导电性,使其制备的气体传感器表现出响应性低、灵敏度不高、选择性差等缺陷,限制了其进一步应用^[5]。因此,越来越多的研究选择将卟啉与其他材料复合进一步改进气体传感性质。例如, Mosciano 等^[6]制备出氧化锌-卟啉衍生物,发现基于此复合物的灵敏度相较于单一卟啉更为优良,且对于 CO 气体灵敏度达到了 21%。Shirsat 等^[5]用单壁碳纳米管与四苯基铁卟啉结合,制造出了具有优良气体选择性的纳米传感器阵列,克服了气体传感器选择性差的问题。另外,多酸作为可以发生多电子可逆氧化还原反应的无机分子簇,常在有机/无机复合材料中用做电子转移介质。

其中 Keggin 型磷钨杂多酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)由于其能级可以通过改变元素组成和内部结构进行调控,对环境无污染,是一类绿色光电催化材料^[7]。本文以四(4-*N,N*-二乙氨基苯基)卟啉^[8](H_2TNPP)半导体分子为有机模板材料(如图 1),掺入 Keggin 型 12-磷酸(TPA)及 12-磷酸钠(NaTP),用低成本的 QLS 法^[9]制备了有机/无机复合薄膜,对比研究了有机/无机复合薄膜及纯 H_2TNPP QLS 薄膜对二氧化氮(NO_2)这种大气主要污染物的气体传感性质。并对组装体的结构、形貌与性质之间的关系进行了初步探讨。

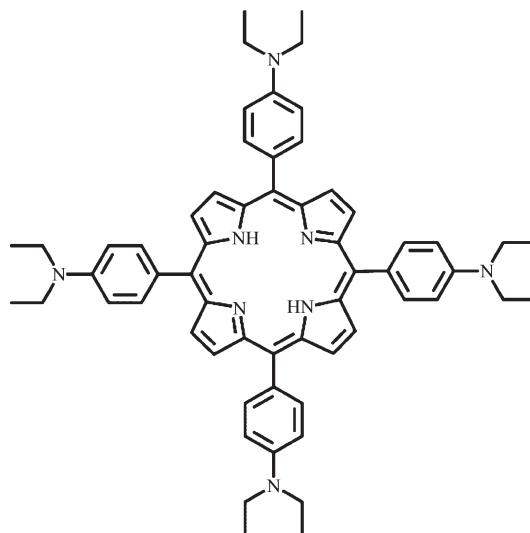


图 1 四(4-*N,N*-二乙氨基苯基)卟啉(H_2TNPP)结构示意图

Fig.1 Schematic molecular structure of H_2TNPP

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

分析纯的四(4-*N,N*-二乙氨基苯基)卟啉(H_2TNPP)和 Keggin 型 12-磷酸钠(NaTP)分别购于 Porphyrinchem 和安耐吉试剂公司。分析纯二氯甲烷和乙醚分别购于国药和天津富宇试剂公司。

日本 Hitachi U-3900 紫外可见分光光度计、德国布鲁克公司 Bruker AXSD8 ADVANCE X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \, 06 \text{ nm}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, $2\theta = 0^\circ \sim 60^\circ$)、日本电子 JEOL-6510A 扫描电子显微镜、是德科技 Keysight B2912A 6.5 位精密直流电源分别用于材料的结构形貌表征及电学测量。

1.2 Keggin 型 12-磷酸(TPA)的制备

将 12-磷酸钠(3 g)溶解在 5 mL 的蒸馏水中,加入 5 mL 浓盐酸,搅拌 2~5 min,得到含 12-磷酸的粗产品,利用乙醚进行萃取,收集下层醚合物后,

用 5 mL 蒸馏水进行洗涤,重复萃取洗涤 2~3 次后,挥发除去有机溶剂得 12-磷钨酸(TPA)。

1.3 有机/无机复合薄膜的制备

采用文献报道的 Quasi-Langmuir-Shäfer(QLS)法^[9],以四(4-*N,N*-二乙胺基苯基)卟啉(H_2 TNPP)为有机模板,分别选择 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TPA, $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaTP 水溶液为亚相,制备了 H_2 TNPP/TPA, H_2 TNPP/NaTP 有机/无机复合薄膜,并与水作亚相制备的 H_2 TNPP 纯膜作对比研究。

1.4 电流-电压特性曲线(*I-V* 曲线)测试

电化学测量是在室温下由通过 Quick IV 测量软件控制的 Keysight B2910A 电位计进行的。测量 *I-V* 曲线时电压保持在 $-10\sim+10\text{ V}$ 的范围内。电极 ITO 玻璃基片,此基片具有 10 对以下尺寸的 ITO 叉指电极阵列:电极宽度为 $125\text{ }\mu\text{m}$,电极间距为 $75\text{ }\mu\text{m}$,相邻两个叉指电极之间重叠的长度为 $5\text{ }850\text{ }\mu\text{m}$,厚度为 20 nm 。电导率 σ 通过公式(1)计算^[10]得到:

$$\sigma = \frac{dI}{(2n-1)LhV} \quad (1)$$

其中, d 是电极间的距离, I 是电流, n 是电极的数量, L 是重叠电极的长度, h 是薄膜的厚度, V 是电压。

1.5 气敏测试

将 3 种器件放在长方形聚四氟乙烯传感器室中($ca. 30\text{ cm}^3$),原始气体为 NO_2/N_2 ($94\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}_2$, 青岛鲁东气体公司)。使用两个 CS200 质量流控制器分别控制 N_2 和 NO_2 的比例从而控制 NO_2 的浓度 ($0.094\sim 1.88\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),实现传感器对不同测试浓度下 NO_2 气体的响应研究。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

溶液及薄膜的紫外可见吸收光谱见图 2。可以看出:二氯甲烷溶液中, H_2 TNPP 的 Soret 带位于 445 nm , Q 带有 3 个吸收峰分别在 535 、 583 和 668 nm 处,与自由卟啉的紫外可见吸收光谱图一致^[11]。相对于 H_2 TNPP 的二氯溶液,复合薄膜 H_2 TNPP/TPA 和 H_2 TNPP/NaTP 中, H_2 TNPP 的 Soret 带和 Q 带均发生了蓝移,表明混杂薄膜中, H_2 TNPP 分子采取面对面(face-to-face)的 *H*-聚集模式排列^[12]。 H_2 TNPP 吸收带的蓝移程度在 H_2 TNPP/NaTP 中稍大,例如 H_2 TNPP 溶液在 583 nm 的主 Q 吸收带在 H_2 TNPP/TPA 和 H_2 TNPP/NaTP 分别移动到了 573 和 569 nm 处,分

别蓝移了 10 和 14 nm ,表明 H_2 TNPP/NaTP 混杂膜中 H_2 TNPP 分子间有更强的分子间相互作用。而在纯膜中, H_2 TNPP 的 Soret 带为 447 nm ,主 Q 带在 585 nm ,相对于 H_2 TNPP 溶液发生红移,说明 H_2 TNPP 分子在纯 QLS 膜中以 *J*-聚集即 edge-on 的排列方式排列。显然, TPA 或 NaTP 亚相对组装体中 H_2 TNPP 分子的排列方式起到了有效的调控作用, H_2 TNPP 分子由在纯膜中的 *J*-聚集变为复合材料中的 *H*-聚集。面对面 *H*-聚集被认为能够有效增强分子间的 π - π 共轭相互作用,有利于电荷的传输,因对改善材料的导电性有帮助^[13]。而 H_2 TNPP 在复合薄膜 H_2 TNPP/NaTP 中面对面分子间作用力相对于 H_2 TNPP/TPA 中的进一步增强,将更有利于 H_2 TNPP/NaTP 复合薄膜导电性的改善^[14-15]。

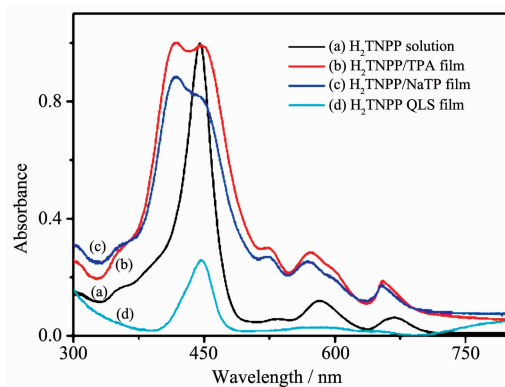


图 2 H_2 TNPP 的二氯甲烷溶液 (a), H_2 TNPP/TPA (b), H_2 TNPP/NaTP (c) 和 H_2 TNPP QLS 薄膜 (d) 的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of H_2 TNPP in dichloromethane solution (a), H_2 TNPP/TPA film (b), H_2 TNPP/NaTP film (c), and H_2 TNPP QLS film (d)

2.2 X 射线衍射分析

如图 3 所示,以 TPA 或 NaTP 为亚相获得的有机/无机复合薄膜 H_2 TNPP/TPA (图 3a) 或 H_2 TNPP/NaTP (图 3b) 中均含有 H_2 TNPP (图 3c) 和 TPA (图 3d) 或 NaTP (图 3e) 的衍射峰,进一步证明成功制备了有机/无机复合材料。根据布拉格衍射方程^[16]可以得出分子排列的晶面间距(d),在纯 H_2 TNPP 的薄膜中(图 3c),在低角区 $2\theta=9.76^\circ$ ($d=0.91\text{ nm}$) 处有一衍射峰,为典型的膜结构^[17]。结合 Material Studio (MS) 软件模拟的 H_2 TNPP 分子尺寸($\sim 1.3\text{ nm}$) 可以计算得出分子的取向角约为 44.4° (小于魔角 54.7° ^[18]),与紫外吸收光谱所得 *J*-聚集的结论一致^[19]。除此之外, H_2 TNPP

纯膜中 $d=0.52$ nm 的衍射峰, 根据我们以前得到的 5,15-二[4-(5-硫代乙酰苯氧基)戊基]卟啉的晶体结构数据^[20], 应该是相邻 H_2TNPP 分子间取代基 *N,N*-二乙基苯基的苯环与苯环之间的距离。表明依靠分子间的相互作用 H_2TNPP 分子在纯 H_2TNPP 的薄膜中无论卟啉大环还是取代基都是高度有序排列的。当制备成有机/无机复合材料之后, H_2TNPP/TPA 膜中(图 3a)上述 H_2TNPP 分子取代基苯环与苯环之间的相互作用峰消失, 我们推测是由于 TPA 多酸分子与取代基的偏碱性 N 原子间相互作用所致。尽管 TPA 的介入减弱了 H_2TNPP 分子间取代基间的相互作用, 然而在 H_2TNPP/TPA 膜仍然呈现出了 H_2TNPP 分子间相互作用的 3 个衍射峰($d=1.23$ nm, $d=0.81$ nm 和 $d=0.33$ nm), 结合相关晶体数据及 MS 分子模拟^[20], 3 个衍射峰分别对应(001)和(010)晶面和卟啉环间 $\pi-\pi$ 相互作用的距离。因此我们认为在这种自组装体中, H_2TNPP 分子以倾斜的面对面方式排列, 1 个重复结构单元含倾斜面对面排列的 2 个 H_2TNPP , 结构单元的长和宽分别为 1.23 和 0.81 nm。值得指出的是, 在 H_2TNPP/TPA 薄膜中用通常的 out-of-plane 方式的 XRD 技术检测到了结构单元的长和宽 2 个衍射面, 说明在薄膜内部结构单元的排列并不是完全统一的。在 $H_2TNPP/NaTP$ 有机/无机复合薄膜中, 在低角区 H_2TNPP 仅呈现 $d=1.09$ nm 一个衍射峰, 保持着与 H_2TNPP 薄膜一致的膜结

构, 单层膜厚度为 1.09 nm, 比纯 H_2TNPP 膜的 0.91 nm 要大些, 结合 MS 模拟的分子尺寸(~ 1.3 nm)计算出分子的取向角为 56.7° (大于魔角 54.7° ^[18]), 与上述紫外可见吸收光谱 *H*-聚集结构的结论一致。同样的, 相邻 H_2TNPP 分子取代基苯环与苯环之间的距离在 $H_2TNPP/NaTP$ 复合薄膜中仍然存在, 只是由纯膜中的 0.53 nm 变成了 0.52 nm, 取代基间的相互作用力有所增强。表明多酸钠 NaTP 作为亚相分子, 将 H_2TNPP 有机模板分子的排列方式由水亚相中形成的 *J*-聚集成功地变成了 *H*-聚集, 有效地提高了卟啉环间 $\pi-\pi$ 的重叠的程度, 这必将更有利于膜中电荷的传输, 改善薄膜的导电性^[14-15]。我们的 out-of-plane XRD 技术在 $H_2TNPP/NaTP$ 复合薄膜中没有检测到卟啉环间 $\pi-\pi$ 相互作用 (比如 $d=0.33$ nm) 的 d 间距, 表明卟啉环间 $\pi-\pi$ 相互作用的方向与基片平面法线方向垂直, 这更加说明 $H_2TNPP/NaTP$ 复合薄膜中 H_2TNPP 分子是面对面 *H*-聚集方式在基片上堆积排列的。

2.3 偏振紫外-可见吸收光谱(PUV-Vis)

偏振紫外-可见光谱是研究有序分子薄膜中成膜分子取向的最有力手段之一^[21]。运用偏振紫外-可见光谱测定了具有有序薄膜结构的 H_2TNPP 纯膜和 $H_2TNPP/NaTP$ 有机/无机复合薄膜中卟啉环的取向。选择固体膜中 H_2TNPP 化合物来自 $\pi-\pi^*$ 跃迁形成的 Soret 吸收带的最大吸收波长为工作波长, 分别以电矢量方向平行或垂直于基片偏转轴方向的偏振光以 0° 和 45° 为入射角, 运用文献方法^[18]求出了卟啉环的取向角。实验数据及计算结果列于表 1。图 4 给出了有代表性的 H_2TNPP 纯膜和 $H_2TNPP/NaTP$ 复合薄膜的偏振紫外-可见吸收光谱。由图 4 和表 1 可知, H_2TNPP 纯膜中 H_2TNPP 与基底的夹角为 42.9° , 而 $H_2TNPP/NaTP$ 有机/无机复合薄膜与基底之间的夹角为 59.9° , 大于 54.7° , 进一步证明了当改变亚相时, $H_2TNPP/NaTP$ 有机/无机复合薄膜的分子排列方式由纯膜的 *J*-聚集转变为 *H*-聚集, 与紫外可见吸收光谱及 XRD 结果一致, 进一步说明 $H_2TNPP/NaTP$ 膜较 H_2TNPP 纯膜卟啉分子之间有更强的 $\pi-\pi$ 堆积作用^[22]。

2.4 扫描电子显微镜(SEM)

表面形貌对于器件的电学性能起着至关重要的作用, 在电子束加速电压为 5.00 kV、工作距离 5.00 nm 左右的条件下, 我们对复合膜和纯膜进行了扫描电子显微镜 (SEM) 观察。由图 5A 看出,

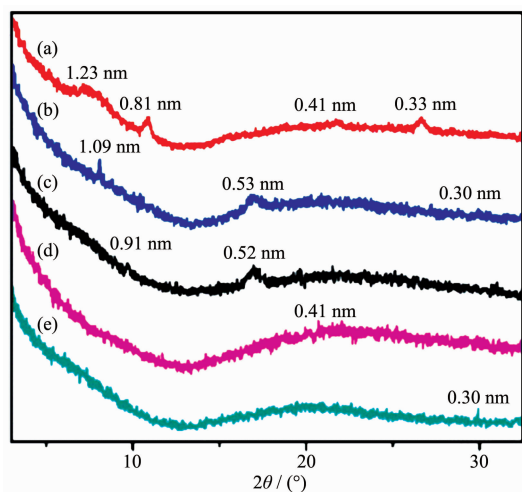
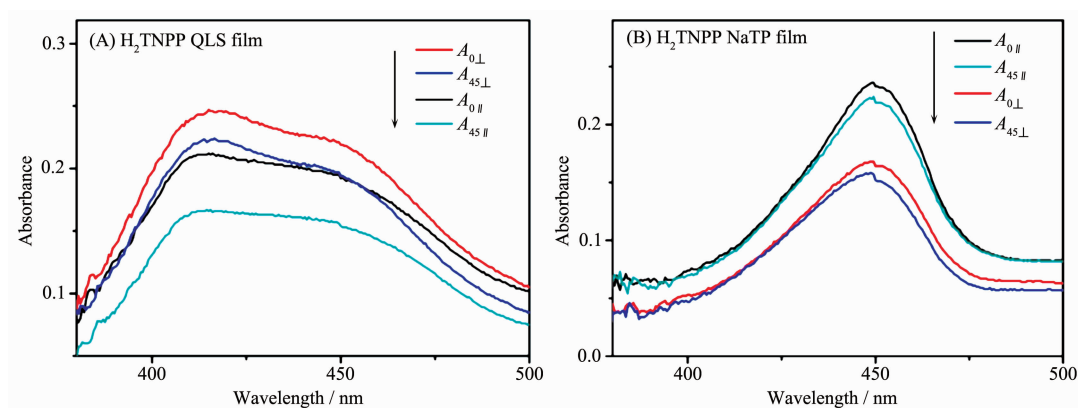
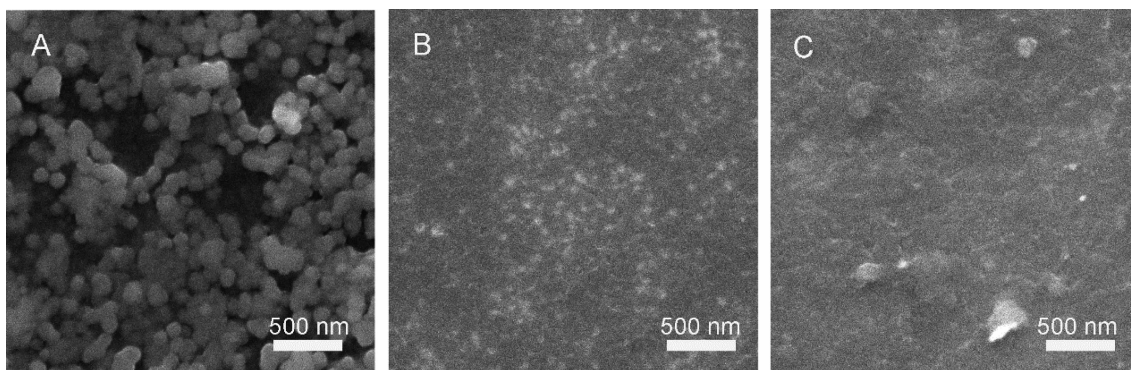


图 3 QLS 复合膜 H_2TNPP/TPA (a), $H_2TNPP/NaTP$ (b), 纯 QLS 膜 H_2TNPP (c), TPA (d), NaTP (e) 的 XRD 图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the hybrid QLS film of H_2TNPP/TPA (a), $H_2TNPP/NaTP$ (b), Pure QLS films of H_2TNPP (c), TPA (d), and NaTP (e)

图 4 H₂TNPP QLS 薄膜(A)和 H₂TNPP/NaTP 复合薄膜(B)的偏振紫外-可见吸收光谱图Fig.4 Polarized UV-Vis absorption spectra of H₂TNPP QLS film (A) and H₂TNPP/NaTP hybrid film (B)表 1 H₂TNPP QLS 薄膜(A), H₂TNPP/NaTP 复合薄膜(B)的偏振紫外-可见吸收光谱数据Table 1 Orientation angle of the porphyrin ring determined from polarized UV-Vis absorbance of H₂TNPP QLS film (A) and H₂TNPP/NaTP hybrid film (B)

Film type	$A_{0 }$	$A_{0\perp}$	$D_0(A_{ }/A_{\perp})$	$A_{45 }$	$A_{45\perp}$	$D_{45}(A_{ }/A_{\perp})$	θ
H ₂ TNPP QLS film	0.212	0.247	1.165	0.167	0.224	0.745	42.9°
H ₂ TNPP/NaTP film	0.236	0.168	0.712	0.224	0.158	0.705	59.9°

图 5 H₂TNPP/TPA 复合膜 (A), H₂TNPP/NaTP 复合膜 (B)和 H₂TNPP 纯膜 (C)的 SEM 图Fig.5 SEM images of H₂TNPP/TPA hybrid film (A), H₂TNPP/NaTP hybrid film (B), and H₂TNPP pure film (C)

H₂TNPP/TPA 有机/无机复合薄膜为球形颗粒的聚集体,平均直径大约为 150 nm,膜的表面缺陷较多,可能会造成电荷的传输较为困难,进而影响到器件的电子传输性能。而 H₂TNPP/NaTP 有机/无机复合薄膜(图 5B)与 H₂TNPP 纯膜(图 5C)表面形貌相似,呈现均匀的膜结构,这与 XRD 所得结论一致。而 H₂TNPP/TPA 复合薄膜中,TPA 呈强酸性,H₂TNPP 周边的取代基二乙胺基上的 N 带有碱性,有机-无机分子之间会出现强的酸碱相互作用。这种相互作用导致 TPA 分子有效介入到 H₂TNPP 有序分子层(膜),其膜结构被破坏。对比发现,H₂TNPP/NaTP 有机/无机复合薄膜表面颗粒均匀,膜表面缺陷较少,这更加有利于电荷的传输。并且颗粒尺寸(~60 nm)

比 H₂TNPP 纯膜的颗粒尺寸(~80 nm)更小。众所周知,颗粒尺寸越小,比表面积越大,结合位点越多,越有利于半导体活性层吸附更多的待测气体分子。

2.5 电流-电压特性曲线(I-V 曲线)

在具有 ITO 叉指电极的玻璃基片上,分别制得 H₂TNPP/TPA、H₂TNPP/NaTP 有机/无机复合薄膜及 H₂TNPP 纯膜,并对其进行 I-V 特性曲线测试,见图 6。由相关文献公式^[10]计算得出薄膜导电性依次为 H₂TNPP/NaTP($3.00 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)>H₂TNPP/TPA($2.49 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)>H₂TNPP 膜($1.53 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。有机/无机复合薄膜的导电性优于纯膜,显然这与 H₂TNPP 在有机/无机复合薄膜采取 H-聚集模式,分子间 π 电子云重叠程度大于纯膜中的 J-聚集模式有

关^[14-15]。而 H₂TNPP/NaTP 薄膜的导电性约为 H₂TNPP 纯膜 2 倍,且比 H₂TNPP/TPA 薄膜更优良,表明均匀、缺陷态少的表面形貌有利于电荷的传输。综上, H₂TNPP/NaTP 薄膜兼顾了分子排列方式和表面形貌,既有强烈的分子间 π - π 共轭堆积作用,又有平整的表面膜结构,因此在电子传输性能上占据了优势。

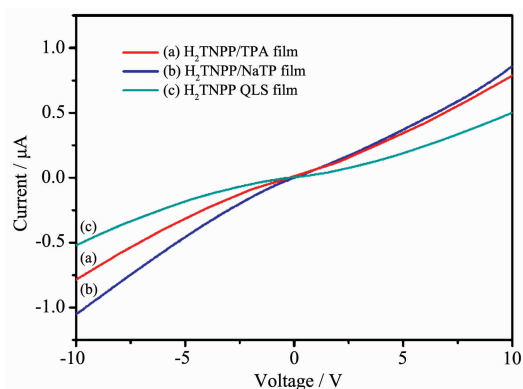


图 6 H₂TNPP/TPA film (a), H₂TNPP/NaTP film (b)及 H₂TNPP QLS film (c)的 *I-V* 特性曲线

Fig.6 *I-V* curves measured on H₂TNPP/TPA film (a), H₂TNPP/NaTP film (b), and H₂TNPP QLS film (c)

2.6 NO₂ 气敏响应测试

为了检测 3 种不同亚相下组装薄膜的气体传感性质,分别将 3 种薄膜器件暴露于 0.094~1.88 mg·m⁻³ 的 NO₂ 气氛中,动态响应时间固定为 30 s,对气体传感器性能进行了研究。由图 7 可以看出,3

种薄膜器件暴露在 0.094~1.88 mg·m⁻³ NO₂ 气体后,均呈现电流降低的响应,考虑 NO₂ 作为一种吸电子型化合物,半导体薄膜吸附 NO₂ 之后,表面的电子密度减少,电流下降,说明半导体薄膜的主载流子为电子,因此 3 种器件遇 NO₂ 气体时表现出典型的 *n* 型半导体特性。

另外,在 30 s 的响应时间内,3 种薄膜器件对低浓度的 NO₂ 气体均有明显的响应。然而 H₂TNPP/NaTP 有机/无机复合薄膜的最低检测限为 0.094 mg·m⁻³,显著低于 H₂TNPP/TPA 膜的 0.376 mg·m⁻³,考虑到 H₂TNPP 在 2 种膜中均为 *H*-聚集模式,这种不同主要与薄膜的表面形貌的差异相关。同时,由于纯 H₂TNPP 薄膜呈现出与 H₂TNPP/NaTP 复合薄膜相似的膜结构,最低检测限也能达到 0.094 mg·m⁻³,进一步说明颗粒尺寸变小,比表面积增大,吸附层上 NO₂ 气体吸附位点更多,所能检测到的 NO₂ 浓度更低。根据国家卫生组织环境健康评价组的结论,国家空气质量二级标准为 0.220 mg·m⁻³,短期暴露引起有害影响的最低水平为 0.846 mg·m⁻³,职业接触限值即车间空气卫生标准为 4.57 mg·m⁻³,一般城市的高峰期车辆排放限值约为 0.620 mg·m⁻³^[23]。目前,所制备的 H₂TNPP 纯膜及 H₂TNPP/NaTP 复合薄膜传感器的最低检测限均已显著低于这些标准,是非常有实际应用潜力的二氧化氮传感器。另外,传感器响应迅速、测试条件温和、低毒环保的特点,为这 2 类材料的实际应用增加了可能。

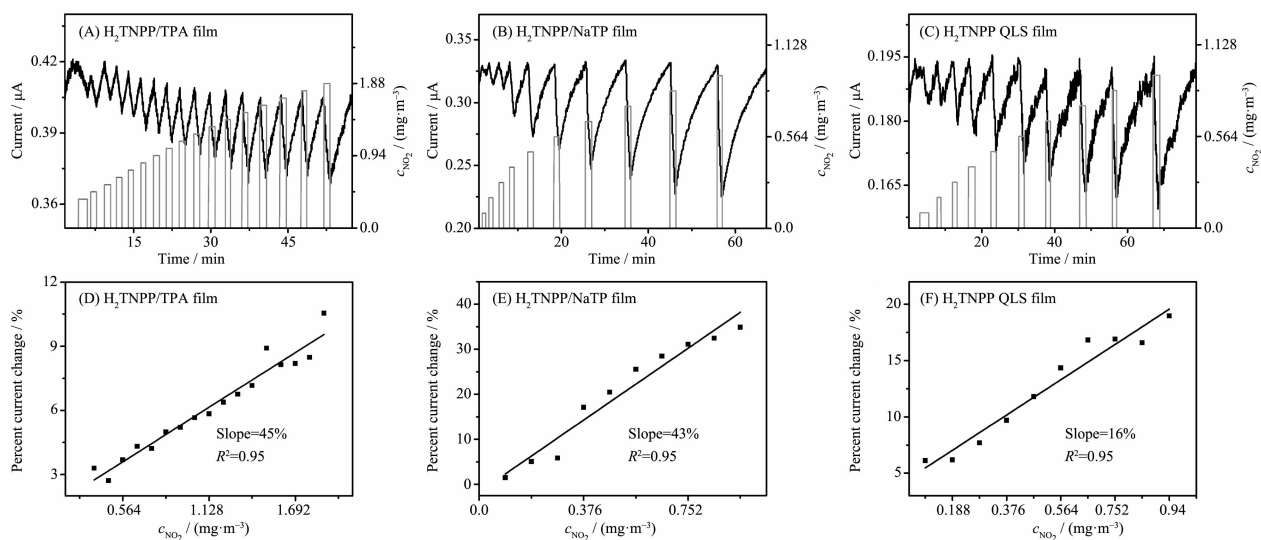


图 7 H₂TNPP/TPA film (A, D), H₂TNPP/NaTP film (B, E)及 H₂TNPP QLS film (C, F)对暴露在 0.094~1.88 mg·m⁻³ NO₂ 的电流响应恢复曲线及相对电流随气体浓度变化曲线

Fig.7 Time-dependent current plots and sensor relative response varies linearly exposed to 0.094~1.88 mg·m⁻³ NO₂ of H₂TNPP/TPA film (A, D), H₂TNPP/NaTP film (B, E), and H₂TNPP QLS film (C, F)

为了定量的分析传感器的响应性能,我们定义了相对电流响应强度(Percent current change,即灵敏度) $S=[(I-I_0)/I_0]\times 100\%$,其中 I_0 为响应/恢复周期开始时的初始电流值, I_t 为响应结束的电流值。如图7(D,E,F)所示,3种薄膜对 $0.094\sim 1.88\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ NO}_2$ 气体响应灵敏度依次为 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}(43\%)>\text{H}_2\text{TNPP膜}(16\%)>\text{H}_2\text{TNPP/TPA}(16\%)$ 。具有较高检测限的 $\text{H}_2\text{TNPP/TPA}$ 复合薄膜传感器也具有较低的灵敏度,约为4.5%,而 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 有机/无机复合薄膜及 H_2TNPP 纯膜虽然具有相同的最低检测限,但是 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 复合薄膜的灵敏度高达43%,显著高于 H_2TNPP 纯膜的灵敏度16%。显然高的薄膜导电性和更小的颗粒尺寸是 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 有机/无机复合薄膜响应更加灵敏快速的原因。

3 结 论

本文选择TPA,NaTP的水溶液作为亚相,利用成本低廉的QLS法成功制备了2种 $\text{H}_2\text{TNPP/TPA}$, $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 有机/无机复合材料,常温下对比了复合材料与纯 H_2TNPP 的 NO_2 气体传感性质。发现采取H-聚集的2种有机/无机复合薄膜 $\text{H}_2\text{TNPP/TPA}$, $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 较J-聚集的纯 H_2TNPP 薄膜具有更好的导电性能,但是由于 $\text{H}_2\text{TNPP/TPA}$ 有机/无机复合薄膜表面聚集结构颗粒尺寸较大,颗粒之间存在较大的缺陷,这不仅造成表面吸附位点相对减少而且使电荷的传输较为困难,因而使其最低检测限($0.376\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)显著高于 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 有机/无机复合薄膜及纯 H_2TNPP 薄膜($0.094\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。并且具有最小颗粒尺寸的 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 薄膜的灵敏度(43%)显著高于 H_2TNPP 纯膜(16%),因此 $\text{H}_2\text{TNPP/NaTP}$ 复合薄膜的器件具有更加优良的气敏传感性能。最重要的是,室温下所得到的最低检测限($0.094\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)显著低于国家空气质量二级标准($0.220\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),接近国家空气质量一级标准($0.073\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),对二氧化氮检测具有非常巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. *Science*, **2002**,**297**:787-792
- [2] Zampetti E, Macagnano A, Pantalei S, et al. *Sens. Actuators, B*, **2013**,**179**:69-73
- [3] LUO Yun(罗云), SHI Yong-Ping(史永平), YAO Gui-Ping(姚桂平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6):1139-1144
- [4] Liu Q Y, Yang Y T, Li H, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**,**64**:147-153
- [5] Shirsat M D, Sarkar T, Kakoullis J Jr, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:3845-3850
- [6] Mosciano F, Magna G, Catini A, et al. *Procedia Eng.*, **2015**,**120**:71-74
- [7] ZHANG Li(张莉), ZHUO Xin(卓馨), WANG Hong-Yan(王红艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(11):1988-1993
- [8] Kojima M, Oisaki K, Kanai M. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(47):9718-9721
- [9] Chen Y, Bouvet M, Sizun T, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**,**12**:12851-12861
- [10] Xu L, Gao D, Song J, et al. *New J. Chem.*, **2015**,**39**:5553-5560
- [11] Wu Y, Ma P, Liu S, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**:3323-3329
- [12] Kasha M, Rawls H R, Ashraf El-Bayoumi M. *Pure Appl. Chem.*, **1965**,**11**:371-392
- [13] Giri G, Verploegen E, Mannsfeld S C B, et al. *Nature*, **2011**,**480**:504-508
- [14] Li D, Wang H, Kan J, et al. *Org. Electron.*, **2013**,**14**:2582-2589
- [15] Kong X, Zhang X, Gao D, et al. *Chem. Sci.*, **2015**,**6**:1967-1972
- [16] Chen Y, Li D, Yuan N, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:22142-22149
- [17] Yamamoto T, Kokubo H, Kobashi M, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:4616-4618
- [18] Yoneyama M, Sugi M, Saito M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1986**,**25**:961-965
- [19] Chen Y, Liu H G, Zhu P, et al. *Langmuir*, **2005**,**21**:11289-11295
- [20] Gao Y M, Zhang X M, Ma C Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:17044-17052
- [21] Kan J L, Chen Y L, Qi D D, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:1755-1758
- [22] Giri G, Verploegen E, Mannsfeld S C B, et al. *Nature*, **2011**,**480**:504-508
- [23] HE Shu-Shen(何书申), ZHAO Bing-Tao(赵兵涛), YU Zhi-Yuan(俞致远). *Environ. Monit. China*(中国环境监测), **2014**(4):50-55