

DOI: 10.12086/oe.2020.190540

纳米氧化锌掺杂液晶/聚合物膜的阻抗谱特性

朱清^{1,2}, 刘悠嵘^{1,2}, 江志鹏^{1,2}, 郑继红^{1,2*}¹上海理工大学光电信息与计算机学院, 上海 200093;²上海理工大学上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093

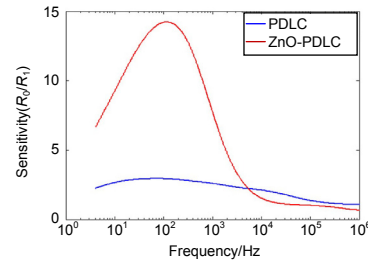
摘要: 本文研究了采用纳米氧化锌棒掺杂的聚合物分散液晶(PDLC)的电阻抗谱特性及其传感应用。利用聚合物分散液晶薄膜具有稳固结构、能抵御机械冲击、容易制备等特点,在材料中掺杂纳米氧化锌棒,通过电阻抗谱性质分析,实现对极性分子如乙醇气体的传感功能。通过对比实验,研究分析了薄膜在遇到乙醇分子时的复阻抗谱的变化,并建立了电化学等效电路,发现该薄膜能有效地实现对乙醇分子的传感功能。并进一步分析研究了该检测传感的灵敏度和响应时间等特性。结果表明,以纳米氧化锌棒掺杂 PDLC 薄膜有望作为检测乙醇等极性的气体传感器,具有高灵敏度、结构稳定、重复性高、易于制造等优点。

关键词: 聚合物分散液晶; 纳米氧化锌棒; 气体检测; 阻抗分析; 等效电路

中图分类号: O472+.4

文献标志码: A

引用格式: 朱清, 刘悠嵘, 江志鹏, 等. 纳米氧化锌掺杂液晶/聚合物膜的阻抗谱特性[J]. 光电工程, 2020, 47(9): 190540



Impedance spectroscopy characteristics of nano ZnO doped liquid crystal/polymer film

Zhu Qing^{1,2}, Liu Yourong^{1,2}, Jiang Zhipeng^{1,2}, Zheng Jihong^{1,2*}¹School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;²Shanghai Key Lab of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract: In this paper, the electrical impedance spectroscopy characteristics of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) doped with nano-zinc oxide rods and its sensing applications are studied. Polymer dispersed liquid crystal films have the characteristics of stable structure, resistance to mechanical impact and easy preparation. By doping nano-zinc oxide rods into the material, the sensing function of polar molecules such as ethanol gas can be realized through the analysis of electrical impedance spectroscopy. In this paper, the complex impedance spectra of thin films encountering ethanol molecules are studied and analyzed through comparative experiments. In addition, the electrochemical equivalent circuit was established and analyzed. It was found that the film could sensitively and effectively realize the sensing function of the ethanol molecules. The sensitivity and response time of the sensor are further analyzed and studied. The experimental study and analysis show that nano-zinc oxide rod doped PDLC film is

收稿日期: 2019-09-12; 收到修改稿日期: 2020-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61975122); 上海理工大学科技发展资助项目(36-17-302-041)

作者简介: 朱清(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事液晶/聚合物光电特性及器件的研究。E-mail: qingz_sky@163.com

通信作者: 郑继红(1975-), 女, 博士, 教授, 主要从事信息光学、全息液晶/聚合物光栅、光学系统设计等方面的研究。

E-mail: jihongzheng@usst.edu.cn

版权所有©2020 中国科学院光电技术研究所

expected to be used as a gas sensor for detecting polarity of ethanol and other materials. It has the advantages of high sensitivity, stable structure, high repeatability, and easy fabrication.

Keywords: polymer dispersed liquid crystal; nano-ZnO rods; gas detection; impedance analysis; equivalent circuit model

Citation: Zhu Q, Liu Y R, Jiang Z P, *et al.* Impedance spectroscopy characteristics of nano ZnO doped liquid crystal/polymer film[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2020, **47**(9): 190540

1 引言

聚合物分散液晶材料(Polymer dispersed liquid crystal, PDLC)是液晶以微米量级的小微滴分散在有机固态聚合物基体内,形成一种液晶薄膜材料^[1]。最近的研究表明,向列型液晶材料也可应用于化学和生物制剂的可靠、低成本、便携式和高灵敏度的传感器^[2-7]。Chang 等人证明了液晶材料可用于检测有机气体。其中极性分子会引起液晶分子的取向排序发生转变^[8-9],此外,实验结果表明,当液晶材料吸收有机气体后反射出的光谱会发生红移现象^[10-11]。对液晶进行纳米掺杂成为近年来研究的热点,掺杂材料由最初的无机纳米材料到纳米金属、纳米金属氧化物^[12-15]。Lai 等人将碳纳米管掺入液晶材料中作为化学气敏元件,用于检测甲基磷酸二甲酯(DMMP)^[16]以及丙酮极性气体^[17],结果表明,经过纳米掺杂后,液晶材料对于气体的响应高出 40%以上。纳米氧化锌(ZnO)具有优良的磁、光学、电和化学性能,对于乙醇、苯酚、一氧化氮、甲烷等极性分子也有着极高的传感特性^[18-21]。其中,纳米氧化锌棒具有更高的表面体积比和有效电子禁带性质^[22-23],以及在接触极性气体后取向转动等特点使其在气体传感、聚合物涂层传感和光电探测等方面具有巨大的应用潜力^[18,22-25]。此外,有研究表明纳米 ZnO 棒在接触乙醇等还原气体时,氧原子会与还原气体发生反应,产生大量的电子,形成传导通道,导致电阻值发生很大变化^[26]。因此,通过检测电化学阻抗谱^[27-31]中阻抗的变化,可以检测到乙醇气体。

本文主要研究纳米 ZnO 棒掺杂聚合物分散液晶薄膜的电化学阻抗谱特性,分析了材料纳米形貌结构,

通过测量复阻抗,得到电路分量值,将薄膜结构与电路元件进行等效拟合,建立等效电路,并进一步实验验证其实现传感功能的特点。实验表明,用纳米 ZnO 棒掺杂的聚合物分散液晶薄膜作为传感器件,具有易于制备,高灵敏度、响应快、重复性好等特点。

2 实验装置及过程

本实验中,配置纳米掺杂的 PDLC 的材料体系包括向列液晶(99.9% TEB50+0.1% CB15 的混合液晶,北京清华亚王液晶材料有限公司生产);预聚物单体(EBECRYL8301, EB 8301, UCB 公司生产);交联剂(N-vinylpyrrolidone, NVP, Aldrich 公司生产);协引发剂(N-phenyl glycine, NPG, Aldrich 公司生产);光引发剂(Rose Bengal, RB, Aldrich 公司生产);表面活性剂(S-271POE Sorbitan Monoorate, S-271, ChemService 公司生产);纳米 ZnO 棒(所制备棒状材料直径范围为 7 nm~10 nm,长度范围为 120 nm~140 nm)。将混合物在避光条件下用超声乳化仪均匀混合,在暗室中静置 24 h~48 h,制得所需的聚合物分散液晶材料。

表 1 为制备纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 以及纯净 PDLC 所需材料的质量百分比。

用万用表测量确定镀有氧化铟锡(ITO)导电层玻璃的正反面,将 ITO 面朝上放置。首先是 ITO 玻璃清洗:① 碱性洗涤剂,50 °C,30 min;② 纯水,50 °C,10 min;③ 纯水,50 °C,10 min;④ 120 °C烘箱,40 min 烘干;⑤ UVO-Cleaner 清洗,处理 30 min,停机后等待 5 min 后取出样品。其次在喷射管内加半勺粉状间隔子(spacer,直径为 20 μm),在镀有 ITO 导电膜的玻璃基片喷射间隔子,将未喷涂 spacer 的 ITO 基

表 1 制备质量为 2 g 的掺杂 PDLC 材料的质量百分比
Table 1 Theoretical percentage of PDLC materials prepared with a mass of 2 g

Sample	LC/(wt%)	NVP/(wt%)	Doping material/(wt%)	NPG/(wt%)	Rb/(wt%)	S-271/(wt%)	EB8301/(wt%)
ZnO-PDLC	34.76	9.94	0.1	0.4	0.15	9.94	44.71
PDLC	34.76	9.94	\	0.4	0.15	9.94	44.71

片错开位置倒扣在喷涂过的样品上,控制 1 cm² 大小的正方形,通过真空包装机制成 20 μm 厚度的夹层。

将制备的 PDLC 材料加热至 47 °C,曝光固化后的液晶盒放置于恒温 47 °C 的加热台上,使用玻璃棒将均匀加热后的 PDLC 材料从液晶盒的一侧缓慢滴入,利用毛细作用,使得材料均匀分布在液晶盒内。在实验中,环境温度维持在 25 °C~30 °C,曝光光路如图 1(a) 所示,激光波长为 532 nm(光强度为 22 mW/cm²),激光器发出的光先经衰减片进行衰减,快门控制曝光时间,经透镜扩束为平行光,然后通过反射镜反射,平行光直接入射到曝光样品表面,进行 1 min 曝光,固化为 PDLC 薄膜。这是常用的 PDLC 薄膜制备方式:光致聚合相分离法^[14]。

运用 LCR 测量仪时,为了达到方便并减小测量误差的目的,我们利用导电银浆和铜线粘连在液晶盒两端的 ITO 导电膜上,可使检测的数据会更加精准,如图 1(b)所示。

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜形貌

图 2(a)为 PDLC 的 SEM,图 2(b)为 0.1 wt% 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 的 SEM 图。SEM 图像中无法观察到液晶微滴的存在,这是因为曝光聚合速度较快,引起 PDLC 膜中液晶微滴尺寸很小(小于 1 μm)。对比发现,纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 膜较纯净 PDLC 膜相

比,分布均匀的聚合物网络状的结构更加清晰明显,这种现象是因为纳米 ZnO 棒的加入,影响液晶分子的扩散速度,使得聚合相分离过程速度减缓^[32-33]。此外,有文献表明,ZnO 纳米粒子会被液晶微滴以及聚合物基质捕获^[34-35],无法在 SEM 图中被显著观测到。

3.2 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 阻抗特性及乙醇传感性能

复阻抗是评测电路、元件以及制作元件材料性能的重要参数,复阻抗 Z 通常定义为给定频率下对流经电路或元件的交流电流的抵抗能力,它用矢量平面上的复数表示。运用 LCR 测量仪,使用 1 V 的正弦电压信号和 4 Hz 至 10⁷ Hz 范围内的频率来扫描测量薄膜的复阻抗(幅度和相位)。

通过阻抗仪测量阻抗(Z)和阻抗相位角(θ),基于所获得的实验数据,使用式(1)和式(2)计算复阻抗 Z 的实部 Z' 和虚部 Z'' ^[29]:

$$Z' = \frac{Z}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}}, \quad (1)$$

$$Z'' = \frac{Z \tan \theta}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}}。 \quad (2)$$

纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜与纯 PDLC 薄膜的模量和相位测量值可以在波特图中表示,可以分析阻抗幅度和相位的趋势。图 3 显示了两种薄膜在有乙醇气体的情况下,测量的阻抗幅度和相位作为频率函数的实验数据。在检测有无乙醇气体的两种情况下,

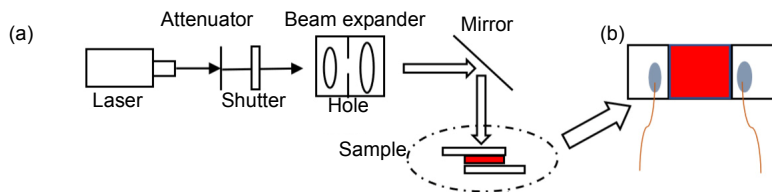


图 1 (a) 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜制备的曝光光路图; (b) 液晶盒银浆铜线连接制作图
Fig. 1 (a) Exposure optical path diagram of nano-ZnO rods doped PDLC film;
(b) Liquid crystal cell silver paste copper wire connection diagram



图 2 (a) PDLC 薄膜的 SEM 图; (b) 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 的 SEM 图
Fig. 2 (a) SEM diagrams of PDLC films; (b) SEM diagrams of nano-ZnO rods doped PDLC films

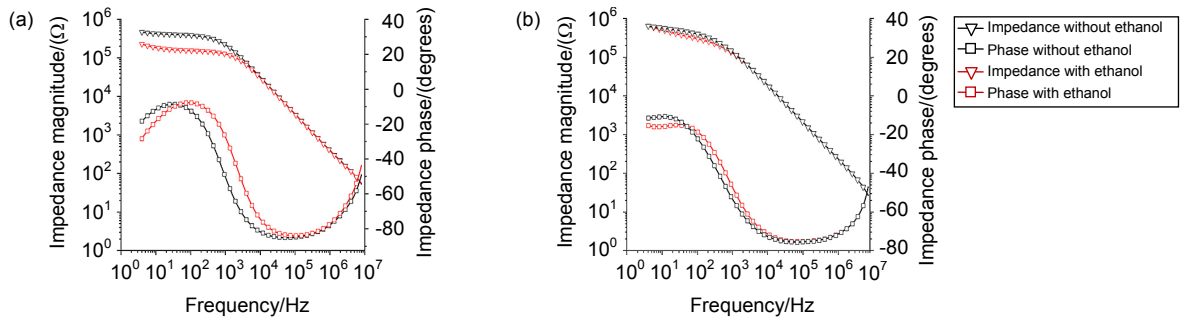


图3 (a) 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜检测乙醇的相位角及阻抗与频率关系的波特图;
(b) PDLC 薄膜检测乙醇的相位角及阻抗与频率关系的波特图

Fig. 3 (a) Detection of phase angle and impedance-frequency relation of ethanol by nano-ZnO rods doped PDLC film;
(b) Detection of phase angle and impedance-frequency relation of ethanol by PDLC film

两种薄膜的阻抗结果趋势都相似,在通入乙醇气体时,存在电容位移行为,并且纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜在低频情况下较纯 PDLC 薄膜变化更大。应归于纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜检测有无乙醇气体的情况。并且图 3 有助于为薄膜检测乙醇气体选择合适的频率响应范围。

在低频(4 Hz~100 Hz)时,由于液晶界面处吸附大量离子,导致液晶性能下降。由于离子吸附速率与界面处离子浓度成比例,因此当频率足够高时,可以防止界面处产生大的离子浓度,从而可以减缓性能降低的速率;同时还观察到,在低频情况下,纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜对乙醇的依赖性比较强烈。频率在 10^4 Hz~ 10^7 Hz 范围内时,阻抗呈线性衰减,相位角呈线性衰减并且接近 -90° ,因为乙醇对阻抗的影响基本为零,所以这纯粹是电容的电反应。

图 4 为纳米 ZnO 棒掺杂的聚合物分散液晶膜的奈

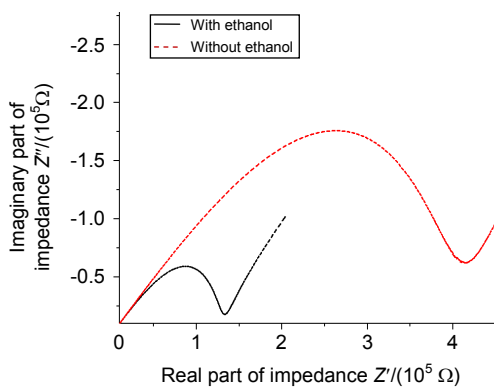


图 4 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜的奈奎斯特(Nyquist)图

Fig. 4 Nyquist diagram of nano-ZnO rods doped PDLC films

奎斯特图,由图可知,奈奎斯特图的形状表明有两个不同的区域,则具有不同的涵义。在 100 Hz 至 10^5 Hz 频率范围内的阻抗,半圆形部分通常与通过电阻放电的电容器中的电荷有关。本文中半圆形部分是电阻与电容并联产生的,与 PDLC 薄膜存储电荷的能力有关。由图可以看出,只有一个容抗弧,即一个时间常数,时间常数实际上对应着特征频率,此处特征频率为 10^4 Hz。同时,奈奎斯特图在 4 Hz~100 Hz 的低频范围内,也会出现一定斜率的直尾,这是由电极反应的反应物或产物的扩散控制。在该频率范围内,奈奎斯特图上直尾的斜率,即阻抗的相位,几乎保持不变。在两段频率范围内,这些结果与图 3(Bode 图)所示的结果非常一致。

3.3 等效电路模型分析

为了验证乙醇对纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜的影响关系,研究一种电学等效电路。运用 Randles 等效电路模型,进行低频和高频范围建模拟合。

如图 5(a)为薄膜在低频情况下的等效电路,该电路包括一个由于偶极子位移而引起的电阻 R_d 和一个串联的扩散元件 C_{PE} ,其等效电路的复阻抗 Z 可用式(3)描述。图 5(b)则表示薄膜在高频情况下的等效电路,该电路包括引线和电极中存在的电阻 R_s 、双电层电容 C_d (本文中的薄膜作为电容器件)、以及代表自由电荷和偶极子迁移率的电阻 R_d (即漏电阻),其等效电路的复阻抗 Z 可由式(4)描述^[31]:

$$Z|_{10^{-1}<f<10} = R_d + \frac{1}{j\omega T^{-P}}, \quad (3)$$

$$Z|_{10<f<10^7} = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p}. \quad (4)$$

基于薄膜在不同频率呈现不同结果的情况，两种等效电路必须包含整个频率范围。其中， ω 为角频率， $\omega=2\pi f$ (f 为频率)； j 为虚数单位， $j^2=-1$ ；系数 T 和指数 P 是 C_{PE} 的参数(图 5(a))， C_{PE} 的阻抗由两个参数来定义，即 $C_{PE}-T$ (双电层电容)， $C_{PE}-P$ (弥散指数)，一般 $0<P<1$ 。然而当 $P=1$ 时， C_{PE} 表征为双电层电容 T 的电容响应。

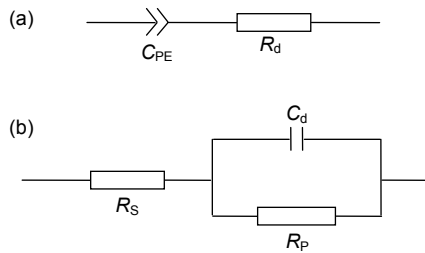


图 5 (a) 频率范围为 4 Hz 至 100 Hz 的低频等效电路；
(b) 频率范围为 100 Hz 至 10^5 Hz 的高频等效电路
Fig. 5 (a) Low-frequency equivalent circuits with frequencies ranging from 4 Hz to 100 Hz; (b) High-frequency equivalent circuits with frequencies ranging from 100 Hz to 10^5 Hz

综合以上两个频段，图 6 为针对薄膜 4 Hz 至 10^5 Hz 频率的等效电路。该电路包括引线和电极中存在的电阻 R_s ，双电层电容 C_d (即本文中的薄膜作为电容器件)，以及代表自由电荷和偶极子迁移率的漏电阻 R_d 和一个串联的扩散元件 C_{PE} 。

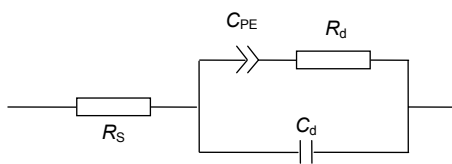


图 6 频率范围为 4 Hz 至 10^5 Hz 的等效电路
Fig. 6 Equivalent circuits with frequencies ranging from 4 Hz to 10^5 Hz

在高频($100\text{ Hz}\sim 10^5\text{ Hz}$)时，电容元件 C_d 相当于短路，则 R_s 是电路中的主要影响因素。由于 R_s 是电极端的电阻，所以在高频情况下，没有因为乙醇而发生明显的变化。乙醇并不会影响阻抗值的大小。在低频($4\text{ Hz}\sim 100\text{ Hz}$)时， C_d 相当于开路，其阻抗值与开路时一样很高，所以影响阻抗值的主要为 R_d ，并且 R_d 的阻抗值与 Nyquist 图中半圆的直径有关，由于电荷转移

或运动产生的电阻， R_d 的阻抗值明显是因为乙醇极性分子的通入而发生改变。

首先，对没有通入乙醇气体的薄膜进行拟合。在高频情况下，电容元件 C_d 相当于短路， R_s 的值等于高频极限情况下的阻抗值，该阻抗值为 $8.7\text{ k}\Omega$ (参见图 3)。另一方面，在所选择的 $100\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 的频率范围之内，当阻抗相位角接近 -90° 时，薄膜为纯电容状态，电容元件 C_d 为主要作用，可由下式计算：

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f_{-90^\circ} \cdot |Z|_{-90^\circ}} \quad (5)$$

因此，电容 C_d 为 0.41 F 。然后利用 ZView 分析软件对纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜电化学特性进行拟合，将实验与模拟进行比较，从而验证所提出的等效电路。

使用 EIS 频谱分析软件 ZView 将计算得到的实验数据与各种阻抗谱进行拟合。截取频率范围为 4 Hz 至 10^5 Hz 的阻抗作为阻抗谱拟合数据，在高频($100\text{ Hz}\sim 10^5\text{ Hz}$)时为纯电容行为；在低频($4\text{ Hz}\sim 100\text{ Hz}$)情况下，运用恒相位元素(C_{PE})来表征弥散效应。

图 7 为在无乙醇情况下，薄膜的频率-相位角与频率-阻抗关系的实验与拟合数据的波特图，此图验证了上文所提出的等效电路模型的合理性。但在高频区域出现的轻微差异，可能是由于用于 PDLC 测量的导线的电感所导致的。

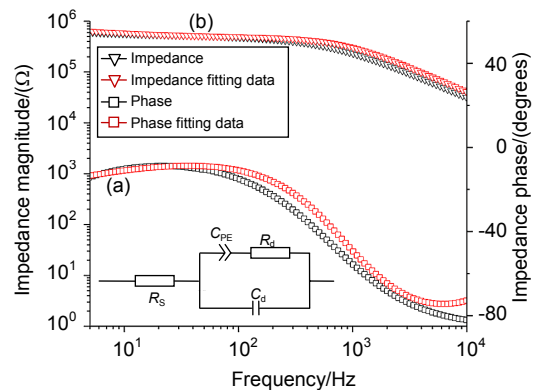


图 7 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜在无乙醇情况下的实验数据与模拟数据
Fig. 7 Experimental and simulated data of nano-ZnO rods doped PDLC films in the absence of ethanol

在高频时，等效电路的 R_s 元件是电路中的主要影响因素，在这些频率下，薄膜有无检测到乙醇，都不会导致阻抗的变化，因此， R_s 的大小与是否有乙醇无

关。此外，为了分析薄膜检测到乙醇时的影响，在元件中添加了 C_d 参数。

等效电路元件 C_d 的大小与偶极极化有关，与薄膜是否检测到乙醇无关，在 95% 浓度的乙醇条件下，纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜的电容性能会发生较小的变化。

表 2 显示了 ZView 软件根据等效电路拟合纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜检测乙醇时各元件的拟合参数。这些结果与图 3 波特图中报告的实验数据一致。

等效电路元件 C_d 的大小与偶极极化有关，与薄膜是否检测到乙醇无关，在 95% 浓度的乙醇条件下，纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜的电容性能发生较小的变化。另一方面，电阻 R_d 的值与奈奎斯特图中的半圆直径有关。由图 4 所示，当薄膜检测到了 95% 浓度的乙醇极性气体时，乙醇与纳米 ZnO 发生还原反应，产生电子，导致电阻发生变化，半圆的直径减小，此时表 2 中 R_d 的阻值也大幅度的减小。图 4 中奈奎斯特图的直线尾部与 C_{PE} 参数有关，其斜率取决于参数 C_{PE-P} ，当薄膜检测到乙醇极性气体时，其斜率增加。在表 2 中的 C_{PE-P} 参数值中，可以反映这一特征。

3.4 薄膜气敏特性

基于纳米氧化锌棒掺杂的 PDLC 薄膜对乙醇气体中阻抗谱的变化，进一步研究纳米氧化锌掺杂的 PDLC 传感乙醇气体的灵敏度和响应时间等特性。

使用 LCR 测量仪(IM3536A982-01，日本)，频率范围为 4 Hz 至 10^7 Hz。在室温 26 °C 下，测量不同频率下纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜与纯 PDLC 薄膜通入乙醇气体前后的电阻值的变化。

图 8 分别为纳米 ZnO 棒掺杂与无纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜在不同频率下，检测固定浓度的乙醇

气体的灵敏度变化图。我们令通入 0 浓度乙醇气体的薄膜电阻为 R_0 ，令通入浓度为 95% 的乙醇的薄膜电阻为 R_1 ，则其相对灵敏度为^[36]

$$R_s = \frac{R_0}{R_1} \quad (6)$$

通过对比图，观察到无掺杂的聚合物分散液晶薄膜的灵敏度，在不同频率下，对乙醇气体分子响应的灵敏度最大值为 2.9。

与之相反的，纳米 ZnO 棒掺杂的聚合物分散液晶薄膜在检测乙醇气体分子时，具有较高的灵敏度。在低频 4 Hz~100 Hz 左右，薄膜对乙醇气体的传感响应的灵敏度呈上升趋势，并在 100 Hz 左右，其数值高达 14.3，灵敏度远远高于无任何掺杂的薄膜。但在高频 100 Hz~ 10^6 Hz，其灵敏度呈快速下降趋势，并在 10^4 Hz~ 10^6 Hz 频率下，趋近于 0。

图 9 为纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 在频率为 100 Hz 时，其三次接触乙醇气体所获得的响应-恢复曲线。在 19 s、131 s、250 s 时通入乙醇气体，34 s、147 s、266 s 快速撤出乙醇气体。通入乙醇气体后 15 s 的响应时间内，元件的阻抗曲线瞬间产生变化并急速下降；在撤出乙醇气体的瞬间，阻抗曲线瞬间响应并在 4 s 的恢复时间内迅速上升，三次分别恢复至 50.18%、50.07%、51.11%，随后缓慢上升，但无法在短时间内恢复至最高值。关于纳米 ZnO 对乙醇的传感机制，其原理是 ZnO 与乙醇发生了还原反应，产生了电子，形成导电通道，导致电阻降低，这与孙社稷等人^[34]的解释一致，图 9 表示的纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 对乙醇气体的响应-恢复曲线也证明了这一点，可以看出电阻存在一个阶梯性的变化，因为材料发生了反应被消耗导致电阻逐渐减小。由此可以看出，本材料对乙醇气体极为敏感，响应快速，具有高灵敏度。

表 2 Zview 拟合的等效电路各元件的拟合参数值

Table 2 The fitting parameters of the equivalent circuit components fitted by Zview

Concentration/(%)	Parameter	Value	Error/(%)
0	$R_d/(M\Omega)$	0.45	1.43
	$C_d/(nF)$	0.41	3.26
	C_{PE-T}	9.23×10^{-7}	4.39
	C_{PE-P}	0.47	3.81
95	$R_d/(M\Omega)$	0.03	1.49
	$C_d/(nF)$	0.48	1.92
	C_{PE-T}	1.94×10^{-6}	3.64
	C_{PE-P}	0.57	1.56

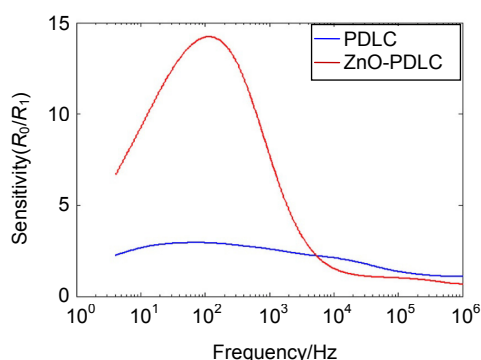


图 8 纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 与纯 PDLC 薄膜对乙醇气体的响应灵敏度

Fig. 8 Sensitivity of nano-ZnO rods doped PDLC and pure PDLC films to ethanol gas

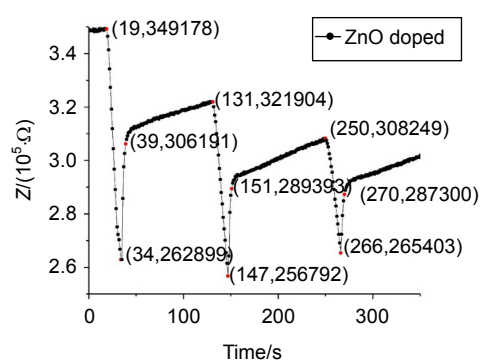


图 9 100 Hz 下纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 对乙醇气体的响应-恢复曲线

Fig. 9 Response-recovery curve of nano-ZnO rods doped PDLC to ethanol gas at 100 Hz

4 结论

本文制备了一种可用于检测乙醇等极性气体的新型纳米 ZnO 棒掺杂的聚合物分散液晶薄膜。通过测量薄膜阻抗,即可达到对乙醇等极性气体的传感目的。通过自制的 PDLC 薄膜器件,结合 LCR 测量仪,以乙醇作为被测物,对这种 PDLC 薄膜的性能进行了测试。研究了纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜的气体检测及电学阻抗特性。薄膜在频率为 100 Hz 左右,环境温度为 25 °C 时,对于乙醇极性气体的检测非常灵敏,灵敏度数值高达 14.3。此外,薄膜检测传感的响应时间为 15 s,且在 4 s 内阻抗便能迅速升至较高状态。同时,利用电化学阻抗谱以及 ZView 软件,建立电学等效电路模型,对薄膜的电化学阻抗谱进行模拟验证。实验与模拟结果都显示出该材料对乙醇这种极性分子极其敏感,因此,我们认为纳米 ZnO 棒掺杂的 PDLC 薄膜可作为传感器,在乙醇等极性气体分子检测领域具有重要的应用价值。

参考文献

[1] Torres J C, Vergaz R, Barrios D, et al. Frequency and temperature dependence of fabrication parameters in polymer dispersed liquid crystal devices[J]. *Materials*, 2014, 7(5): 3512–3521.

[2] Jiang J H, McGraw G, Ma R Q, et al. Selective scattering polymer dispersed liquid crystal film for light enhancement of organic light emitting diode[J]. *Optics Express*, 2017, 25(4): 3327–3335.

[3] Kafy A, Sadasivuni K K, Kim H C, et al. Designing flexible energy and memory storage materials using cellulose modified graphene oxide nanocomposites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(8): 5923–5931.

[4] Mohanapriya M K, Deshmukh K, Chidambaram K, et al. Poly-

vinyl alcohol (PVA)/polystyrene sulfonic acid (PSSA)/carbon black nanocomposite for flexible energy storage device applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(8): 6099–6111.

[5] Ponnammma D, Varughese K T, Al-Maadeed M A A, et al. Curing enhancement and network effects in multi-walled carbon nanotube-filled vulcanized natural rubber: evidence for solvent sensing[J]. *Polymer International*, 2017, 66(6): 931–938.

[6] Deshmukh K, Ahamed M B, Sadasivuni K K, et al. Solution-processed white graphene-reinforced ferroelectric polymer nanocomposites with improved thermal conductivity and dielectric properties for electronic encapsulation[J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(2): 27.

[7] Popov N, Honaker L W, Popova M, et al. Thermotropic Liquid Crystal-Assisted Chemical and Biological Sensors[J]. *Materials*, 2018, 11(1): 20.

[8] Stodolak E, Paluszkiwicz C, Bogun M, et al. Nanocomposite fibres for medical applications[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 924–926: 208–213.

[9] Song S, Jeong J, Chung S H, et al. Electroluminescent devices with function of electro-optic shutter[J]. *Optics Express*, 2012, 20(19): 21074–21082.

[10] Liu Y J, Sun X W. Holographic polymer-dispersed liquid crystals: materials, formation, and applications[J]. *Advances in OptoElectronics*, 2008, 2008: 684349.

[11] Jiang S M, Zhou H W, Tian Y Q. The molecular structure and the arrangement changes of stilbazoles in the phase transition process studied by temperature-variable FTIR spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, 20(6): 758–760. 姜世梅, 周宏伟, 田颜清. 苯乙烯基吡啶类液晶化合物的分子结构及相变过程的光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(6): 758–760.

[12] Wang Y J, Guo Z Y. Optical phase conjugate in Azo-dye-doped liquid crystals cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, 14(9): 1005–1008. 王勇亮, 郭转运. 使用掺杂液晶的共轭器件的研究[J]. *光学学报*, 1994, 14(9): 1005–1008.

[13] Song J, Ma J, Liu Y G, et al. Preparation and electric-optical characteristic of polymer network stabilized liquid crystal grating[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2006, 33(4): 141–144. 宋静, 马骥, 刘永刚, 等. 聚合物网络稳定液晶光栅的制备与特性研究[J]. *光电工程*, 2006, 33(4): 141–144.

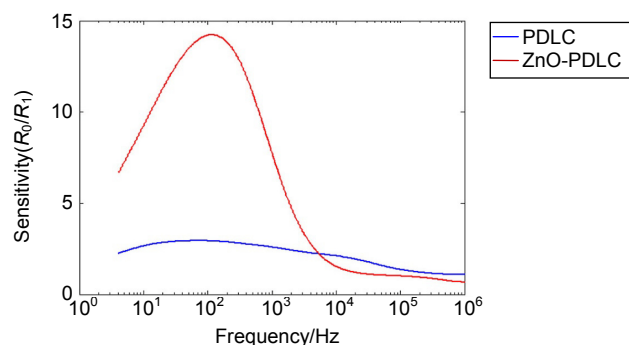
- [14] Zhang M H, Zheng J H, Tang P Y, *et al.* High efficiency nano-silver-doped holographic polymer dispersed liquid crystal grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(1): 0105002.
张梦华, 郑继红, 唐平玉, 等. 纳米银掺杂的高效率全息聚合物分散液晶光栅制备[J]. *光学学报*, 2013, **33**(1): 0105002.
- [15] Lu F Y, Zheng J H, Wang K N, *et al.* Electrically controlled holographic varied line-spacing grating based on polymer dispersed liquid crystal[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(3): 351–355.
陆飞跃, 郑继红, 王康妮, 等. 聚合物分散液晶电控全息变间距光栅[J]. *光电工程*, 2017, **44**(3): 351–355.
- [16] Lai Y T, Kuo J C, Yang Y J. Polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes for dimethyl methylphosphonate vapor-sensing application[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(19): 191912.
- [17] Lai Y T, Kuo J C, Yang Y J. A novel gas sensor using polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, **215**: 83–88.
- [18] Öztürk S, Kösemen A, Kösemen Z A, *et al.* Electrochemically growth of Pd doped ZnO nanorods on QCM for room temperature VOC sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **222**: 280–289.
- [19] Arfin T, Rangari S N. Graphene oxide–ZnO nanocomposite modified electrode for the detection of phenol[J]. *Analytical Methods*, 2018, **10**(3): 347–358.
- [20] Kaur M, Kailasaganapathi S, Ramgir N, *et al.* Gas dependent sensing mechanism in ZnO nanobelt sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **394**: 258–266.
- [21] Zhang X T, Liu Y C, Ma J G, *et al.* Study of Luminescence characterization on nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, **29**(S1): 491–493.
张喜田, 刘益春, 马剑钢, 等. 热氧化制备纳米氧化锌薄膜的光致发光特性研究[J]. *中国激光*, 2002, **29**(S1): 491–493.
- [22] Srivastava S, Srivastava A K, Singh P, *et al.* Synthesis of zinc oxide (ZnO) nanorods and its phenol sensing by dielectric investigation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **644**: 597–601.
- [23] Ponnamma D, Cabibihan J J, Rajan M, *et al.* Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, **98**: 1210–1240.
- [24] Galoppini E, Rochford J N, Chen H H, *et al.* Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(33): 16159–16161.
- [25] Matei A, Cernica I, Cadar O, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO–polymer nanocomposites[J]. *International Journal of Material Forming*, 2008, **1**(1): 767–770.
- [26] Xuan T M, Yin G L, Ge M Y, *et al.* Research progress on Nano-ZnO gas sensors[J]. *Materials Review*, 2015, **29**(1): 132–136.
宣天美, 尹桂林, 葛美英, 等. 纳米 ZnO 气敏传感器研究进展[J]. *材料导报*, 2015, **29**(1): 132–136.
- [27] Abdollahi H, Samkan M, Hashemi M M. Facile and fast electrospinning of crystalline ZnO 3D interconnected nanoporous nanofibers for ammonia sensing application[J]. *Microsystem Technologies*, 2018, **24**(9): 3741–3749.
- [28] Xu W H, Han E H, Wang Z Y, *et al.* Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(1): 64–75.
- [29] Maximean D M, Danila O, Almeida P L, *et al.* Electrical properties of a liquid crystal dispersed in an electrospun cellulose acetate network[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, **9**: 155–163.
- [30] Belyaev B A, Drokin N A, Maslennikov A N. Impedance spectroscopy investigation of liquid crystals doped with ionic surfactants[J]. *Physics of the Solid State*, 2014, **56**(7): 1455–1462.
- [31] Szyplowska A, Nakonieczna A, Wilczek A, *et al.* Application of a coaxial-like sensor for impedance spectroscopy measurements of selected low-conductivity liquids[J]. *Sensor*, 2013, **13**(10): 13301–13317.
- [32] Shi Z Q, Shao L S, Zhang Y L, *et al.* Fabrication of polymer-dispersed liquid crystals with low driving voltage based on the thiol-ene click reaction[J]. *Polymer International*, 2017, **66**(7): 1094–1098.
- [33] Deshmukh R R, Katariya-Jain A. Novel techniques of PDLC film preparation furnishing manifold properties in a single device[J]. *Liquid Crystals*, 2016, **43**(2): 256–267.
- [34] Studenyak I P, Kopčanský P, Timko M, *et al.* Effects of non-additive conductivity variation for a nematic liquid crystal caused by magnetite and carbon nanotubes at various scales[J]. *Liquid Crystals*, 2017, **44**(11): 1709–1716.
- [35] Stark H. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals[J]. *Physics Reports*, 2001, **351**(6): 387–474.
- [36] Mirzaei A, Park S, Kheel H, *et al.* ZnO-capped nanorod gas sensors[J]. *Ceramics International*, 2016, **42**(5): 6187–6197.
- [37] Sun S J, Fan H Q. Hydrothermal synthesis and gas sensor properties of three-dimensional ZnO nano folwers[J]. *Electronic Components and Materials*, 2017, **36**(5): 62–66.
孙社稷, 樊慧庆. 三维花状氧化锌纳米结构的水热合成与气敏特性[J]. *电子元件与材料*, 2017, **36**(5): 62–66.

Impedance spectroscopy characteristics of nano ZnO doped liquid crystal/polymer film

Zhu Qing^{1,2}, Liu Yourong^{1,2}, Jiang Zhipeng^{1,2}, Zheng Jihong^{1,2*}

¹School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Shanghai Key Lab of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China



Sensitivity of different materials doped PDLC films to ethanol gas

Overview: In this paper, the electrical impedance spectroscopy characteristics of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) doped with nano-zinc oxide rods and its sensing applications are studied. Polymer dispersed liquid crystal films have the characteristics of stable structure, resistance to mechanical impact, and easy preparation. By doping nano-zinc oxide rods into the material, the sensing function of polar molecules, such as ethanol gas, can be realized through the analysis of electrical impedance spectroscopy. The design realizes the detection of ethanol by measuring the impedance change of the film. It does not need complicated optical instruments to analyze the spectra of polar gases, such as ethanol before and after passing through. The design is simple, practical, and real-time. Based on the liquid crystal cell coated with ITO conductive glass, nano-ZnO rod doped PDLC thin films were prepared by photopolymerization phase separation method. In this paper, the complex impedance spectra of thin films encountering ethanol molecules are studied and analyzed through comparative experiments. And the electrochemical equivalent circuit was established and analyzed. It was found that the film could sensitively and effectively realize the sensing function of ethanol molecules. The principle is that when nano-ZnO rods based on polymer dispersed liquid crystals are exposed to reducing gas ethanol, then oxygen atoms react with reducing gas to release electrons, thus forming conduction channels, which ultimately results in great changes in film impedance values. The sensitivity and response time of the sensor are further analyzed and studied. The impedance curve of nano-ZnO rod-doped PDLC changes instantaneously and drops sharply in the response time of 15 s after it is fed into ethanol gas at 100 Hz. Then in the instant of withdrawing ethanol gas, the impedance curve responds instantaneously and rises rapidly in the recovery time of 4 s. In addition, the experimental results show that the nano-ZnO films doped with 0.1% are very sensitive to the detection of ethanol polar gases when the frequency is about 100 Hz and the ambient temperature is 25 °C. The sensitivity value is as high as 14.3. The sensitivity of PDLC films doped with nano-ZnO is much higher than that of films without any doping. Both experimental and simulation results show that the material is extremely sensitive to ethanol as a polar molecule. We believe that nano-ZnO rod doped PDLC films can be used as sensors and have important application value in the detection of polar molecules.

Citation: Zhu Q, Liu Y R, Jiang Z P, *et al.* Impedance spectroscopy characteristics of nano ZnO doped liquid crystal/polymer film[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2020, 47(9): 190540

Supported by National Natural Science Foundation of China (61975122) and Science and Technology Development Project of University of Shanghai for Science and Technology(USST) (36-17-302-041)

* E-mail: jihongzheng@sina.com