

The Research and Application of Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Sensitive Membrane for Ammonia Gas Detection *

LI Chunxiang, CHEN Dajing, CHEN Wei, CHEN Yuquan, PAN Min *

(National Biosensor Special Laboratory, Department of Biomedical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Carbon nanotube and Polyaniline (Pani) composite for gas sensing were investigated in this paper. Pani coated multi-walled carbon nanotube (MWNT) was synthesized by means of in-situ polymerization and dielectrophoresis. The nano-composite sensor showed a 3.4 reversible resistance change to 10×10^{-6} NH₃ with a response time of 15 s while the sensitivities of Pani film sensor is 1.9 in the contrast experiment. The results indicate that the nano-composite sensitivity and sensing dynamic are improved due to the nanostructure with ultra-high surface-volume ratio and good conductivity. The mechanism of sensitivity to NH₃ of the sensor was also discussed.

Key words: polyaniline; carbon nanotubes; in-situ polymerization; gas sensing

EEACC: 7230J

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2012.03.004

氨气检测的聚苯胺碳纳米管复合敏感膜的研究与应用 *

李春香, 陈大竞, 陈 玮, 陈裕泉, 潘 敏 *

(浙江大学生物传感器国家专业实验室生物医学工程系, 杭州 310027)

摘 要: 本文介绍了基于聚苯胺及多壁碳纳米管复合材料的氨气传感器的制备与测试, 使用原位聚合法使苯胺单体以碳纳米管为核心进行聚合反应, 运用介电泳法制备得聚苯胺/多壁碳纳米管气敏复合膜传感器。该传感器对 10×10^{-6} 氨气的响应灵敏度为 3.4, 响应时间 15 s, 而对比实验中聚苯胺膜传感器的灵敏度为 1.9。实验结果表明, 由于碳纳米管在介电泳过程中构建的大比表面积纳米三维结构和优良的导电率, 纳米复合材料的微观结构和导电性能都得到大幅改善, 从而使得复合物具有相对于纯聚苯胺膜更好的气敏特性。

关键词: 聚苯胺; 碳纳米管; 原位聚合; 气体传感

中图分类号: TP212.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)03-0302-04

氨气(NH₃)在工业、农业等领域中有着广泛的应用, 对人体皮肤组织有腐蚀刺激作用, 使组织蛋白质变性并破坏细胞膜。因此针对氨气检测的气敏传感器在农业生产、化工、医疗和环境监测等行业有着广泛应用^[1-3]。传统测定 NH₃ 的方法存在浓度检测限偏高, 工作温度高, 选择性差, 易受醛类及硫化物的干扰等缺点。导电聚合物和碳纳米管对氨气均具有一定的气敏响应特性^[4], 同时两种材料的化学性质稳定、制备手段丰富, 是制备氨气传感器的理想材料。聚苯胺(Pani)作为导电聚合物的重要一种, 具有独特的掺杂导电特性, 在光电子器件、传感器、电磁屏蔽等领域有着广阔的应用前景^[5-6]。Deshusses M 等人使用电聚合方法制备了聚苯胺复合膜用于氨气检测, 检测浓度最低可达 10^{-9} 级别, 但响应、脱附时间较慢, 完成一次检测耗时

30 min 以上^[7]。同时由于聚苯胺在一般溶剂中溶解度均较低, 制约了微纳加工的手段和传感器性能的提升^[8-10]。碳纳米管(CNT)于 2000 年首次应用到氨气传感器中^[11]。与传统传感器相比, 其具有体积小, 常温下检测, 比表面积大等优点。如 Haddon R 等人使用本征态碳纳米管对氨气进行检测, 由于其具备的纳米三维结构使响应速度大幅提升, 达到 100 s 以内, 但其响应范围有限, 检测 100×10^{-6} 以上浓度氨气时会饱和^[12]。

为了提升氨气传感器的气敏性能, 本课题组综合运用聚苯胺和碳纳米管两种材料, 采用原位聚合法结合介电泳成膜技术, 制备了具有纳米三维结构的 Pani/CNT 复合气敏材料。通过优化控制交流电场的幅值、频率及时间等参数实现了在叉指电极间定向排布 Pani/CNT 纳米复合纤维膜, 并测试了这种复合材料

项目来源: 基于物联网的低成本气敏传感器芯片技术研究及应用(2010XZZX002-5); 农村物联网综合信息服务科技工程(2012BAD35B00)

收稿日期: 2011-09-27 修改日期: 2011-12-27

对氨气的响应特性,测试氨气的浓度范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ 。此外还对比了 Pani 和 Pani/CNT 复合材料对氨气的响应特性,实验从响应时间、恢复时间、线性度等参数说明两种传感器的特点。两种材料的混合制备方法克服了纯聚苯胺无法介电泳成膜的缺陷,增强了聚苯胺纳米结构特性,提升了碳纳米管的气敏特性。

1 实验

1.1 试剂和仪器

多壁碳纳米管(MWNT)购于中国科学院成都有机化学有限公司,由化学气相沉积法制得,纯度 > 95%,外径 10 nm ~ 20 nm,长度 10 μm ~ 30 μm ,MWNT 在实验前已经经过酸化处理,羧基含量 2.00 wt%。实验中使用的无水乙醇、苯胺、过硫酸铵、盐酸均为分析纯,苯胺在实验前经常压蒸馏并低温保存,其他试剂未经过任何特殊处理。

采用 SIRION-100 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)来观察复合膜的表面形态。

1.2 Pani/MWNT 纳米复合材料的制备

实验中采用原位聚合的方法制备 Pani/MWNT 纳米复合材料。取用 0.05 g 酸化过的 MWNT 加入 50 mL 1 mol/L 盐酸溶液中超声 1 h。盐酸在聚合过程的主要作用有两个:其一是盐酸以质子的形式进入高聚物主链上;其二是调整合成聚苯胺所需溶液的 pH 值。随后,将常压蒸馏过的 2.5 mL 苯胺单体加入 MWNT 分散液中,磁力搅拌。最后,使用 50 mL 0.1 mol/L 过硫酸铵水溶液作为聚合反应的引发剂,在 30 min 内缓慢地滴加至上述溶液中。将上述反应容器冰浴,保持体系温度在 0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$,反应 24 h。反应结束后,将得到的产物真空抽滤,最终产物用去离子水及丙酮洗涤,以除去未反应的单体及氧化剂等,至滤液无色,停止清洗。60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h,得到 Pani 包裹的 MWNT 纳米材料。作为对照组,采用类似的方法制备了纯聚苯胺粉末,聚合过程中未引入 MWNT。

1.3 Pani/MWNT 敏感膜的制备

使用介电泳方法在叉指金电极上制备 Pani/MWNT 敏感膜。实验使用的金叉指电极为陶瓷基底,叉指的宽度和叉指间距均为 40 μm ,共 13 对。首先将上述制备的两种粉体混合样品 5 mg 超声分散在乙醇中,形成稳定的 1 mg/mL 悬浮液。然后通过介电泳的方法在叉指金电极上形成均匀的复合膜。介电泳电压为 10 V,频率为 10 MHz,时间为 1 min。作为对比,将用 Pani/MWNT 纳米复合材料制得的传感器命名为传感器 1,而将用 Pani 制得的传感器命名为传感器 2。

1.4 气敏实验装置和测试过程

气敏测试主要通过测试传感器暴露在被测气体氛围中电流随时间的变化来实现。气体测试装置由测试腔(密封性良好且具有合适进出口的有机玻璃气室,体积为 400 mL),进气阀,出气阀,加样注射器和 CHI660 电化学分析仪等几个部分组成。实验中均以干燥空气作为背景气体。选择 CHI660 电化学分析仪的恒压电流-时间分析功能,测试电压恒定为 0.1 V。定义灵敏度 $S = (R - R_0) / R_0$,其中 R_0 是薄膜在干燥空气中的电阻值, R 是在待测气体中的电阻值。定义响应时间为通入检测气体后响应达到稳定响应信号的 90% 所需时间,恢复时间为通入干燥空气后传感器恢复至初始阻值 90% 所需时间。所有实验均在室温下进行。

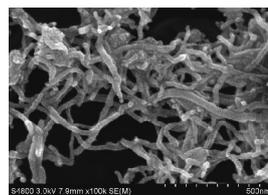
2 结果和讨论

2.1 传感器表面形貌特征

对于 Pani/MWNT 纳米复合物,其聚合后的表面形态变化是非常明显的。图 1(a) 为原位聚合后的 Pani/MWNT 纳米管透射电镜图,由图可见 MWNT 表面均匀包裹着 Pani 的管状层,与聚合前的 MWNT 相比,Pani/MWNT 纳米复合管的直径增大至 50 nm,而直径增粗的程度与聚合溶液中 Pani 的含量相关。图 1(b) 为介电泳后 Pani/MWNT 复合膜, Pani 依托碳纳米管成形。聚苯胺包裹多壁碳纳米管复合物的管状结构是由苯胺单体和 MWNT 在酸性条件下相互作用形成的。苯胺单体和 MWNT 之间 $\pi-\pi$ 电子作用和酸化后的 MWNT 所带羧基和苯胺单体的铵根中的氢键作用^[13]造成苯胺单体牢固聚合在碳纳米管表面。



(a) MWNT/Pani 纳米复合物 TEM 图



(b) 介电泳后的 Pani/MWNT 复合膜 SEM 图

图 1

2.2 传感器气敏传感特性

2.2.1 对同一浓度氨气的响应

苯胺在聚合过程中被 HCl 掺杂而呈导电态,在与 NH_3 分子接触后,由于 NH_3 呈碱性,会夺取聚苯胺中

掺杂的酸根,从而使载流子浓度降低,电导率下降。图2(a)、(b)分别为 Pani/MWNT 纳米复合膜、Pani 暴露于 60×10^{-6} 氨气时的电流-时间曲线。由图2可见当待测气体注入后,传感器1和2的电流迅速下降到某一值并保持稳定,响应时间约为20 s。电流稳定300 s~400 s后通入干燥空气后,氨气分子从敏感膜表面脱附,两传感器电流逐渐增大,700 s后传感器1恢复到初始阻值,而传感器2很难恢复到初始值,Pani/MWNT 纳米复合膜传感器的恢复性明显要好于Pani。由传感器响应定义计算出Pani和Pani/MWNT复合膜的灵敏度,分别为1.88和6.26,说明Pani/MWNT纳米复合膜的灵敏度也要优于Pani。

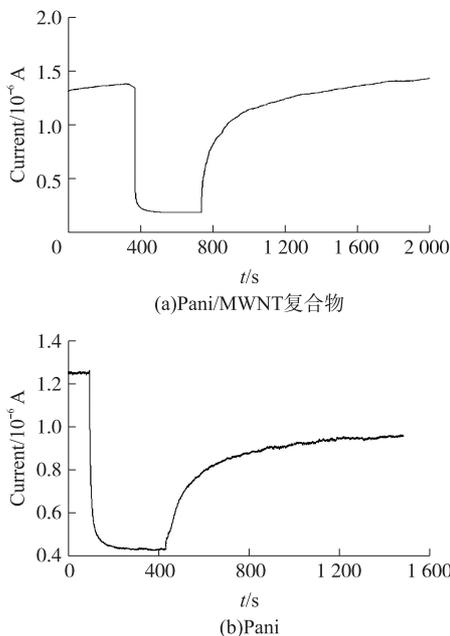


图2 传感器暴露于 60×10^{-6} 氨气中的电流-时间曲线

2.2.2 对不同浓度氨气的响应

将气体传感器1和传感器2先后固定在气室中并连接到CHI660电化学分析仪上,采用恒电位测量法,传感器两端所加直流电压为0.1 V。按照2.4节所描述测试过程通过加样注射器向气室中依次注入 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 60×10^{-6} 和 80×10^{-6} 几个浓度梯度氨气,实验结果如图3所示,横坐标为时间,单位为s,纵坐标为归一化的电流值,即 I/I_0 (I 是传感器暴露于待测气体中的电流值, I_0 为初始电流值)。传感器1在五次注入不同浓度的 NH_3 后灵敏度响应分别为:3.4、4.6、6.2、7.3、8.6,响应时间分别为:15 s、19 s、16 s、16 s、16 s。在通入空气700 s后传感器恢复至原信号强度的90%以上。传感器2在五次注入不同浓度 NH_3 后灵敏度响应分别为:1.9、2.1、2.5、2.6、3,响应时间分别为:54 s、60 s、61 s、64 s、57 s。传感器2的敏感膜较厚,部分 NH_3 分

子扩散进入膜内部发生反应,造成响应时间滞后。通入空气后,膜内部 NH_3 分子不能完全脱附,1000 s 仍不能恢复至原信号强度的90%以上。

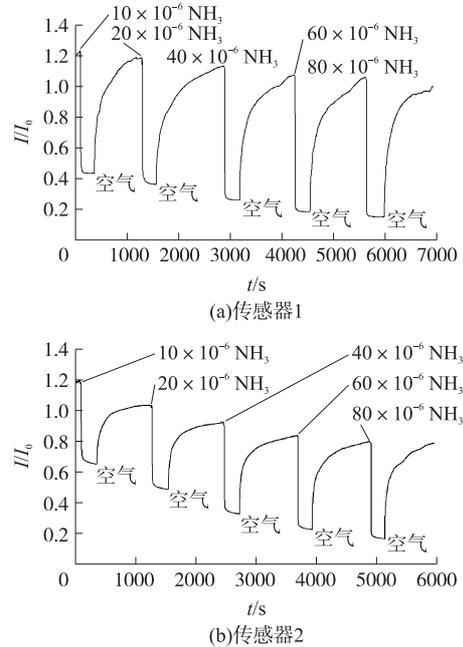


图3 传感器对不同浓度氨气的响应曲线

图4是传感器1和2的在五个不同 NH_3 浓度下的灵敏度对比,每个浓度重复测试三次。相对于单一的Pani,Pani/MWNT 纳米复合膜具有更好的灵敏度,主要由于碳纳米管经介电泳后形成了三维立体纳米结构,聚合在碳管表面的聚苯胺也随之获得了三维纳米结构,旋涂制备的纯Pani膜由于缺乏三维支撑结构,为二维平面形态,Pani/MWNT 纳米复合膜比表面积较Pani膜形态获得极大提高。响应、恢复时间对比也说明Pani/MWNT 纳米复合膜具有更快的响应速度、更好的恢复性。

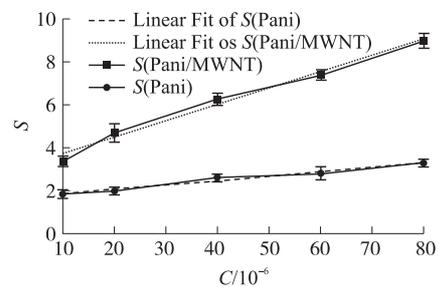


图4 Pani与Pani/MWNT灵敏度与浓度关系

2.3 气敏机理讨论

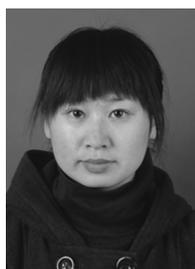
本征态的碳纳米管对 NH_3 的气敏响应过程为氨气分子与碳纳米管间的电子转移,这种转移降低了碳纳米管的总体导电性,在前期试验中已测试得纯碳纳米管对氨气响应灵敏度有限^[14]。Pani对氨气的响应可以理解为一个去质子化的过程。本征态Pani的电导

性能与半导体接近,而掺杂的聚苯胺表现为 p 型半导体的特性。当其暴露在还原性气体 NH_3 中时,由于氨气分子中含有孤对电子,为给电子体,材料的载流子(空穴)数减少,电导下降;同时链间吸附的 NH_3 阻挡载流子在链内和链间的跃迁而导致电导下降。

根据 Pani/MWNT 敏感膜吸附不同气体机理的结构模型,聚苯胺吸附氨气后,体积开始膨胀,引起其层间距离改变,进而引起复合膜总体电阻改变^[15]。Sun 研究组认为 Pani 包裹 MWNT 纳米复合材料中的两种物质之间存在协同作用。这种协同作用可能使材料中离域键更大,更利于两者之间电荷转移,因此表现出更高的灵敏度^[16]。对于本实验中的 Pani/MWNT 纳米复合物,Pani 经原位聚合包裹在碳纳米管外形成了氨气敏感层,而碳纳米管在介电泳过程中受交流电场作用形成了三维立体结构,增加了聚苯胺分子链的不规则空间,因为量子力学隧道效应形成导电路径,电子跳跃发生在碳纳米管的导电通道中。又因为碳纳米管独特的中空核结构,聚苯胺中碳纳米管的加入提高了复合物对氢离子的吸收能力。碳纳米管大的比表面积又为复合物提供了更多的反应位点,有利于对 NH_3 的吸附。

3 总结

本文在酸性环境下采用原位聚合法合成了 Pani 及 Pani/MWNT 复合物,步骤简单,便于控制。运用介电泳方法制备复合材料膜气敏传感器,检测传感器在室温下对氨气的响应特性。实验结果证明,相对于传统的 Pani 传感器,Pani/MWNT 复合膜传感器在灵敏度、响应时间、恢复时间更具有优势,二者对浓度为 60×10^{-6} 氨气的灵敏度分别为 1.88 和 6.26。进一步证明,掺杂 MWNT 的 Pani 有着更好的气敏应用前景。该制备方法克服了纯聚苯胺材料无法介电泳成膜的缺陷,增强了聚苯胺纳米结构特性,提升了复合材料对氨气的气敏响应特性。



李春香(1986-),女,浙江大学生仪学院硕士研究生,师从潘敏副教授,主要研究方向为传感器,lcxydhyy@163.com;

参考文献:

- [1] 童基均,陈裕泉. 共轭导电聚合物及其在传感器中的应用[J]. 传感技术学报,2003,16(3):335-340.
- [2] Krutovertsev S A, Sorokin S I, Zorin A V, et al. Polymer Film-Based Sensors for Ammonia Detection[J]. Sensors and Actuators B,1992,7(1-3):492-494.
- [3] Agbor N E, Petty M C, Monkman A P. Polyaniline Thin Films for Gas Sensing[J]. Sensors And Actuators B,1995,28(3):173-179.
- [4] 惠国华,陈裕泉. 基于碳纳米管微传感器阵列和随机共振的气体检测方法研究[J]. 传感技术学报,2010,23(2):179-182.
- [5] Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard. Polyaniline as a New Sensitive Layer for Gas Sensors[J]. Anal Chim Acta,2003,475(1-2):1-15.
- [6] Wang S G, Zhang Q, Yang D J, et al. Multi-Walled Carbon Nanotube-Based Gas Sensors for NH_3 Detection [C]. Diamond and Related Materials,2004,13(4-8):1327-1332.
- [7] Zhang T, Mubeen S, Yool B, et al. A Gas Nanosensor Unaffected by Humidity[J]. Nanotechnology,2009,20(25):20-25.
- [8] Prasad G K, Radhakrishnan T P, Kumar D S, et al. Ammonia Sensing Characteristics of Thin Film Based on Polyelectrolyte Templated Polyaniline[J]. Sensors and Actuators B,2005,106(2):626-631.
- [9] Shen C Y, Hou C I, Wang D L. On Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems[C]. 7th Int Conf; Euro Sim E,2006,1-3.
- [10] Zucolotto V, Ferreira M, Cordeiro M R, et al. Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications [J]. Sensors and Actuators B,2006,113(2):809-815.
- [11] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors[J]. Science,2000,287(5453):622-625.
- [12] Bekyarova E, Davis M, Burch T, et al. Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Ammonia Sensors [J]. J Phys Chem B,2004,108(51):19717-19720.
- [13] Jeevananda T, Siddaramaiah, Hoon K N, et al. Synthesis and Characterization of Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate [J]. Polymers for Advanced Technologies,2008,19(12):1754-1762.
- [14] Wang R H, Li H T, Pan M, et al. A Carbon Nanotube Gas Sensor Fabricated by Dielectrophoresis and Its Application for NH_3 Detection [C]. Engineering in Medicine and Biology Society,2009,6046-6049.
- [15] 刘萍云,张长瑞一,冯坚,等. 层层自组装原位聚合聚苯胺复合膜的氨敏性能研究[J]. 传感技术学报,2007,20(9):1952-1957.
- [16] Yi Sun, Stephen R Wilson, David I Schuster. High Dissolution and Strong Light Emission of Carbonnanotubes in Aromatic Amine Solvents[J]. J Am Chem Soc,2001,123(22):5348-5349.



潘敏(1969-),男,浙江大学生物医学工程副教授,主要研究方向为传感器技术及检测仪器的教学和有关纳米技术、微纳传感器制作、生物传感器和系统技术、人体生理参数无损检测技术等领域的研究,主持参与了多项国家科技支撑项目、863 高技术项目和省部级项目。曾赴美国、意大利、日本等国高访。近年来在国内外会议期刊上发表了多篇科技论文,其中 30 多篇被 SCI/EI 收录。申报并受理了 6 项国家发明专利,已授权发明专利 3 项,panmin@cbeis.zju.edu.cn。