

· 电子信息材料与器件 ·

# 聚吡咯薄膜的制备及其氨气敏感特性的研究

谢光忠<sup>1,2</sup>, 赵明静<sup>1</sup>, 蒋亚东<sup>1,2</sup>, 太惠玲<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054; 2. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

**【摘要】**运用聚电解质自组装膜对基片表面进行化学改性, 通过原位聚合及自组装方法在基片表面沉积聚吡咯薄膜, 利用紫外可见分光光度计(UV-Vis)和原子力显微镜(AFM)对聚吡咯薄膜进行了分析表征。采用平面叉指电极制备了PPy薄膜气体传感器, 研究了其在常温下对有毒气体NH<sub>3</sub>的敏感性以及对-30℃~+60℃温度范围内、5.9% R.H~59.6% R.H范围内的湿度其敏感特性的变化, 讨论了薄膜沉积时间对气敏特性的影响。结果表明, 该传感器对浓度为0~141 ppm的NH<sub>3</sub>具有较高的灵敏度, 对氨气的响应及恢复特性也很好, 当沉积时间为20 min时, 该传感器的NH<sub>3</sub>敏感特性最好。

**关键词** 气体传感器; 原位聚合; NH<sub>3</sub>; 聚吡咯; 自组装  
**中图分类号** TP212 **文献标识码** A

## Polypyrrole Film Fabrication with NH<sub>3</sub> Gas Sensing Properties

XIE Guang-zhong<sup>1,2</sup>, ZHAO Ming-jing<sup>1</sup>, JIANG Ya-dong<sup>1,2</sup>, and TAI Hui-ling<sup>1</sup>

(1. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;

2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** The self-assembled polyelectrolyte layers were used to modify the substrate surfaces for depositing polypyrrole films via in situ polymerization and self-assembly method. The properties of the films were characterized by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) and atomic force microscope (AFM). The PPy films gas sensors using the interdigitated electrodes were fabricated, and the sensing properties to toxic gas NH<sub>3</sub> at room temperature were studied. The results showed that the sensor could detect NH<sub>3</sub> of 0~141 ppm concentrations with a high sensitivity and good response. And the effects of depositing time on the sensitivities were investigated, which showed that the best sensitivity was obtained with 20 min depositing. The sensitivities to temperature from -30℃ to +60℃ and humidity from 5.9% R.H to 59.6% R.H of the sensors were tested at last.

**Key words** gas sensor; in situ polymerization; NH<sub>3</sub>; polypyrrole; self-assembly

近年来, 导电高分子的研究取得了长足的进展, 形成了一个十分活跃的边缘科学领域, 聚吡咯(PPy)、聚苯胺(Pan)、聚噻吩(PTH)为典型的导电高分子。导电高分子在能源、光电子器件、信息、传感器、分子导线和分子器件以及电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上有着广泛、诱人的应用前景<sup>[1]</sup>。

在许多敏感薄膜中, 有机材料引起了广泛的兴趣, 因为它可以在室温工作并选择性地检测ppm级气体的深度<sup>[2-3]</sup>, 尤其是导电聚合物PPy被成功地应用于检测氨<sup>[4-5]</sup>及其他有机气体<sup>[6-7]</sup>。

聚吡咯用于制备气体传感器, 其敏感机理在于当某些气体分子通过扩散作用进入聚吡咯膜内, 吸附于聚吡咯薄膜的网络内, 从而对聚吡咯的导电特

性产生影响。通过测量聚吡咯薄膜的电阻变化可以确定气体的浓度。聚吡咯气体传感器在一般环境温度下工作而无需加热, 因此更容易制造; 其电子界面更为直接, 从而在便携式仪器应用中有更大优势; 在常温环境下, 其吸附和释放速度快, 响应时间短。

本文制备了聚吡咯薄膜, 研究了其在常温下对有毒气体NH<sub>3</sub>的敏感性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料及试剂

本文使用的聚二烯丙基氯化铵(PDDA)、聚(对苯乙烯磺酸钠)(PSS, 分子量为70 000)及吡咯单体(Py)购于ACROS公司, 使用前未做进一步处理; 六

收稿日期: 2006-07-11; 修回日期: 2006-12-02

基金项目: 国家高技术研究发展专项经费(2007AA03Z422); 国家自然科学基金(60425101、60736005)

作者简介: 谢光忠(1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事敏感薄膜与传感器方面的研究。

水氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、对甲苯磺酸(P-TSA)购于成都科龙化工,分析纯。

## 1.2 基片的预处理

实验采用表面抛光的石英玻片和平面金叉指电极作为基片。将石英基片先后放在表面活性剂和水的混合液、水、去离子水、乙醇及丙酮中分别超声清洗0.5 h,以除去表面污垢和油渍。然后再将清洗过的基片放入7:3浓硫酸/过氧化氢溶液及1:1:5氨水/过氧化氢/水溶液中各超声清洗0.5 h使其表面清洁,同时通过这一步使基片表面亲水。处理后的基片存放在超纯水中待用。

将处理好的基片浸入1%PDDA水溶液中15 min,取出后用去离子水洗涤,并用氮气吹干,此时基片表面呈正电性;再将基片浸入PSS溶液(2 mg/ml,盐酸调节 $\text{PH}=1\sim 2$ )中15 min,取出后用去离子水洗涤再用氮气吹干,此时基片表面呈负电性。

## 1.3 PPy薄膜的制备

在室温下,称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、P-TSA和Py单体,分别加去离子水搅拌直至完全溶解。在剧烈搅拌下,将吡咯水溶液加入到P-TSA溶液中。为了避免吡咯单体快速氧化,在避光条件下,边搅拌边将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢滴入到混合液中。稍加搅拌后,用0.45  $\mu\text{m}$ 的有机过滤器过滤,得浅绿色滤液。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、P-TSA和Py单体物质的量之比为3:1:1。

运用芬兰KSV公司的自组装系统制备PPy自组装薄膜。将预处理后的基片浸入到PPy滤液中,反应20~60 min,取出基片用氮气吹干。对于经过聚电解质(PSS)处理后的基片,聚电解质自组装膜在基片表面引入了极性基团。在聚合反应的开始阶段,基片上SPS<sup>-</sup>基团与酸性条件下吡咯单体和聚吡咯低聚物上的 $\text{N}^+$ 通过静电吸引作用形成离子对<sup>[8]</sup>,将其吸附在基片表面,形成均匀的聚合中心,进行链生长,最终在基片上形成PPy薄膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试与表征

采用UV1100紫外-可见分光光度计对石英基片上的PPy薄膜的紫外-可见光谱进行表征。利用SPI-300型原子力显微镜对PPy薄膜进行了微观分析。运用Nicolet MX-1E型FT-IR红外光谱仪测量样品,样品采用KRS压片。

#### 2.1.1 紫外-可见光谱分析

不同沉积时间下PPy自组装薄膜的紫外-可见吸

收光谱如图1所示。由图1可见,在450 nm波长处存在由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁而产生的特征峰,这与文献[9]中报道的一致。同时由图1可以看出,随着自组装时间的线性增加,其吸光度线性增大,表明自组装膜具有较好的有序结构。

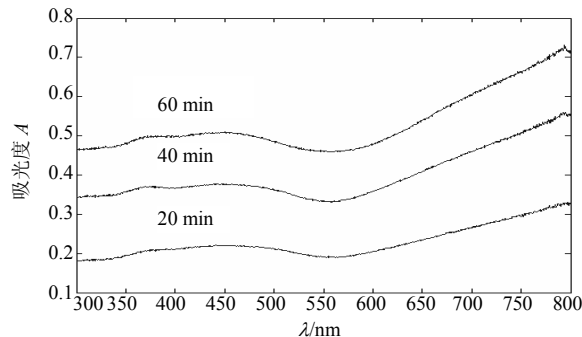


图1 不同沉积时间下PPy薄膜的紫外-可见吸收光谱

#### 2.1.2 原子力显微镜分析

石英基片上的PPy薄膜的AFM形貌如图2所示。从图中可以看出,薄膜表面粗糙度为4.511 nm,粒径为 $57\pm 15$  nm,并且薄膜生长比较均匀,没有明显的团聚现象,说明成膜较好。

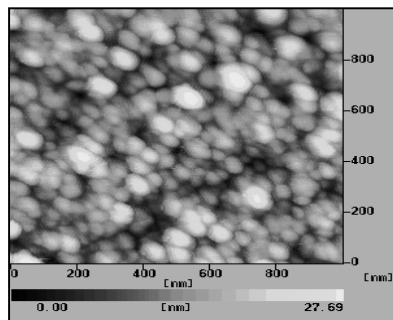


图2 沉积20 min的PPy薄膜的AFM图

#### 2.1.3 红外吸收光谱分析

图3为PPy膜的红外谱图。其中,3 417  $\text{cm}^{-1}$ 处为PPy中N-H伸缩振动峰;1 643  $\text{cm}^{-1}$ 处为N-H的面内弯曲振动吸收峰;1 598  $\text{cm}^{-1}$ 处较强的吸收峰为吡咯环上的C=C和C-C伸缩振动导致的;1 191  $\text{cm}^{-1}$ 处表明P-TSA对PPy的掺杂<sup>[10]</sup>。

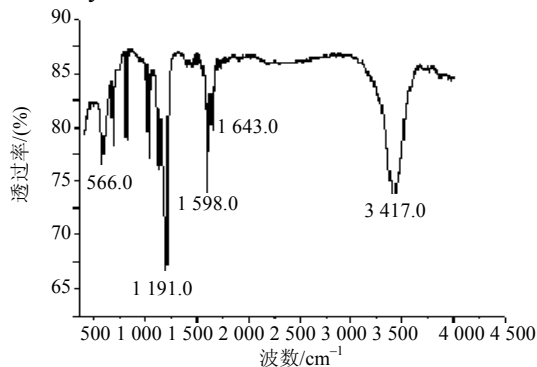


图3 PPy薄膜的红外谱图

2.2 气敏特性研究

实验中的气敏特性测试装置包括气瓶、测试箱、美国的Keithly2700数据采集表以及控制数据采集的计算机。测试气体为NH<sub>3</sub>标气(浓度为500 ppm),由西南气体研究所提供。

采用平面金叉指电极制备了PPy薄膜电阻型气体传感器,叉指电极间距和线宽均为50 μm。定义气敏元件灵敏度 $S=(R_e-R_i)/R_i \times 100$ 。其中,  $R_i$ 为传感器在稀释气体中的阻值;  $R_e$ 为传感器在一定浓度气体中的电阻值。定义响应(恢复)时间为从传感器接触(脱离)被检测气体至其电阻值变化为 $|R_e-R_i|$ 值的90%所用的时间。传感器的气敏特性测试分别在空气和氮气中进行,环境温度25℃,相对湿度50% R.H。

2.2.1 薄膜沉积时间对传感器气敏特性的影响

将平面叉指电极分别浸入PPy滤液中20 min、40 min、60 min后,氮气吹干,以空气为稀释气体,测试样品对23 ppmNH<sub>3</sub>的敏感特性,结果如表1所示。可见,20 min沉积时间下PPy薄膜的敏感特性最好,这可能是因为在聚合反应的初始阶段,薄膜生长较均匀,有利于气体的吸(脱)附,同时沉积时间越短,膜层越薄,气体越容易吸(脱)附,响应恢复也就越快。

表1 不同沉积时间下, PPy薄膜气体传感器对23 ppm NH<sub>3</sub>的灵敏度(S)、响应时间(T<sub>1</sub>)及恢复时间(T<sub>2</sub>)

薄膜沉积时间/min	$S(\Delta R/R \times 100)$	T <sub>1</sub> /s	T <sub>2</sub> /s
20	4.38	73	176
40	3.56	72	204
60	3.67	87	210

2.2.2 气敏特性研究

室温条件下,测试了PPy薄膜气体传感器(沉积时间20 min)对NH<sub>3</sub>的气敏特性。表2列出了传感器在空气和氮气中对不同浓度NH<sub>3</sub>的灵敏度、响应时间及恢复时间。由表2可看出,该传感器对NH<sub>3</sub>有较好的灵敏度,灵敏度随气体浓度的增大而增大;且在空气中传感器的灵敏度、响应时间及恢复时间均优于在氮气中的测试值;NH<sub>3</sub>浓度大于70 ppm后,灵敏度的增大减缓;同时发现,该传感器在空气和氮气中对NH<sub>3</sub>的响应时间随气体浓度的增大变化均不大,但恢复时间随浓度的增大在空气中变化不大,在氮气中却逐渐减少。

聚吡咯对氨气的敏感机理为:聚吡咯为-P-型半导体材料<sup>[11]</sup>,采用空穴导电方式,将其放置于还原性气体NH<sub>3</sub>中时,由于氨气分子的供电子作用,与

膜中的空穴复合,从而减少空穴的数量,而使膜的电阻率增加。在稀释气体为空气的条件下,将PPy薄膜气体传感器放在23 ppmNH<sub>3</sub>中,连续测量其响应和恢复特性,如图4所示。从图4中可以看出,气体通入时,电阻立即上升,响应很快;刚脱离气体环境时,恢复也较快,直至完全恢复;传感器的灵敏度、响应时间和恢复时间变化幅度都很小,表明该传感器具有良好的可逆性和稳定性。

表2 室温下, PPy薄膜气体传感器对不同浓度NH<sub>3</sub>的灵敏度(S)、响应时间(T<sub>1</sub>)及恢复时间(T<sub>2</sub>)

NH <sub>3</sub> 浓度 /ppm	S		T <sub>1</sub> /s		T <sub>2</sub> /s	
	空气	氮气	空气	氮气	空气	氮气
0	0	0	0	0	0	0
23	4.380	2.120	73	64	176	442
47	6.157	4.710	54	160	202	415
70	8.265	5.355	60	136	177	310
94	8.940	6.279	46	161	185	328
117	9.964	6.556	57	152	222	331
141	10.775	6.557	69	141	227	328

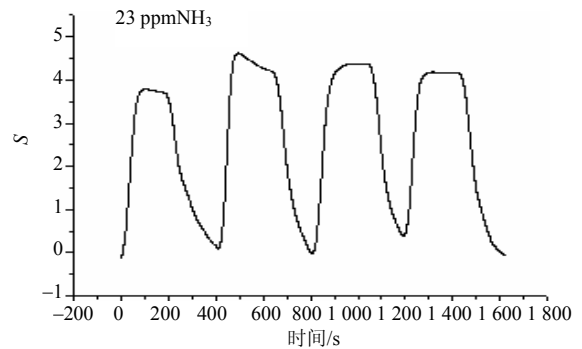


图4 PPy薄膜气体传感器在空气中对23 ppm NH<sub>3</sub>的响应-恢复特性(25℃)

2.3 温湿度特性

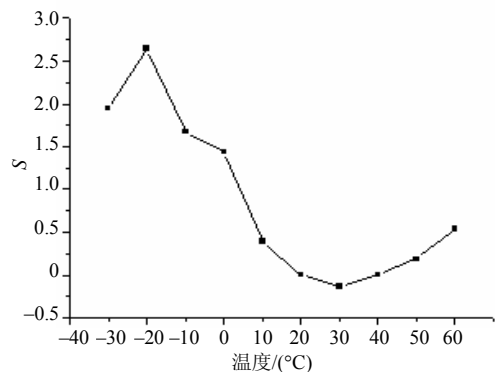


图5 PPy薄膜气体传感器的温度特性

无气氛条件下,对PPy薄膜气体传感器进行了温湿度特性测试,分别如图5和图6所示。定义温湿度相对灵敏度 $S$ 为 $(R_e-R_0)/R_0 \times 100$ 。其中,  $R_0$ 表示传感

器在20℃(59.6% R.H.)条件下的阻值;  $R_c$ 表示传感器在不同温湿度下的电阻值。与传感器的NH<sub>3</sub>气敏特性相比,在测试范围内,温湿度对传感器的影响较小,尤其是温度在10℃~50℃、相对湿度在5.9~59.6% R.H.的情况下,其温湿度对传感器灵敏度的影响较小。因此用PPy薄膜制备的气体传感器受环境因素的影响小,有良好的应用价值。

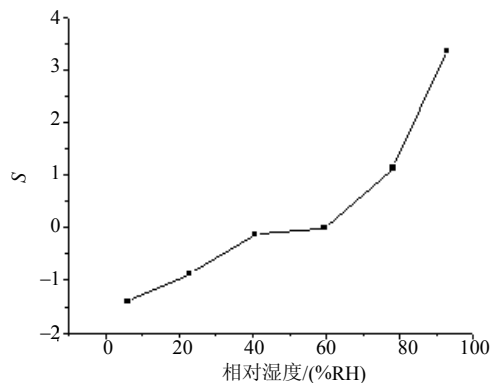


图6 PPy薄膜气体传感器的湿度特性

### 3 结 论

采用聚电解质自组装膜对基片进行表面改性,使Py单体在氧化剂FeCl<sub>3</sub>的作用下在基片表面发生化学氧化聚合反应,制备出NH<sub>3</sub>敏感特性良好的PPy薄膜气体传感器。结果表明,当薄膜沉积时间为20 min时,传感器对NH<sub>3</sub>的敏感特性最好。在室温条件下,该传感器在空气中对NH<sub>3</sub>有较高的灵敏度和较快的响应-恢复时间,且稳定性好,温湿度对传感器的灵敏度的影响较小。这一研究有助于开发高灵敏度的NH<sub>3</sub>气敏元件。

### 参 考 文 献

- [1] SKOTHEIM T A. Handbook of conducting Polymers[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1986.
- [2] BIDAN G. Electroconducting conjugated polymers: new sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors. A review[J]. Sens Actuators B, 1992, B6(1-3): 45-56.
- [3] PENZA M, MILELLA E, ALBA M B, et al. Selective NH<sub>3</sub> gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film[J]. Sens Actuators B, 1997, B40(2-3): 205-209.
- [4] PENZA M, MILELLA E, MUSIO F, et al. Langmuir-Blodgett polypyrrole film as selective NH<sub>3</sub> gas detector[C]// Proc First Nat Conf Sens Microsyst. Rome: World Scientific, Singapore, 1996: 54-58.
- [5] PENZA M, MILELLA E, MUSIO F, et al. AC and DC measurements on Langmuir-Blodgett polypyrrole film for selective NH<sub>3</sub> gas detection[J]. Mater Sci Eng C, 1998, 5(3-4): 255-258.
- [6] BARTLETT P N, LING-CHUNG S K. Conducting polymer gas sensors. Part III. Results for four different polymers and five different vapors[J]. Sens Actuators, 1989, 20(3): 287-292.
- [7] MILELLA E, MUSIO F, ALBA M B. Polypyrrole LB multilayer sensitive films for odorants[J]. Thin Solid Films, 1996, 284-285: 908-910.
- [8] 丁文艳, 李丹, 汪信, 等. 聚电解质自组装膜对聚吡咯原位沉积的影响[J]. 功能材料, 2002, 33(4): 437-439.
- [9] RIMA M K, ADAMIB M, Faricib P, et al. Physical insight in the in-situ self-assembled films of Polypyrrole[J]. Polymer, 2000, 41: 7499-7509.
- [10] 许均, 曾幸荣, 李鹏, 等. 聚吡咯/二氧化硅复合材料的制备及导电性的研究[J]. 化学与粘合, 2005, 27(1): 1-4.
- [11] LIN C W, LIU S S, HWANG B J. Study of the actions of BTEX compounds on Polypyrrole film as a gas sensor[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 954-961.

编辑 漆蓉

(上接第234页)

- [3] BERDICHEVSKY V, GITTERMAN M. Stochastic resonance in linear systems subject to multiplicative and additive noise[J]. Phys Rev E, 1999, 60: 1494-1499.
- [4] GITTERMAN M. Underdamped oscillator with fluctuating damping[J]. Physica A, 2004, 37(22): 5729-5736.
- [5] WU X J, CAI W S, SHAO X G, et al. A method based on stochastic resonance for the detection of weak analytical signal[J]. Talanta, 2003, 61: 863-869.
- [6] 祝恒江, 李蓉, 温孝东. 利用随机共振在强噪声下提取信息信号[J]. 物理学报, 2003, 52(10): 2404-2408.
- [7] BOURRET R C. Brownian motion of harmonic oscillator

- with stochastic frequency[J]. Physica A, 1973, 65: 303-307.
- [8] WANG Jun, CAO Li, WU Da-jin. Stochastic resonance of bias signal-modulated noise in single-mode laser[J]. Chinese Physics, 2004, 13(11): 1811-1814.
- [9] 程庆华, 曹力, 吴大进, 等. 单模激光系统中信噪比对净增益的随机共振[J]. 光子学报, 2004, 32(8): 901-904.
- [10] BOURRET R C. Propagation of randomly perturbed fields[J]. Canad J Phys, 1962, 40: 782-790.

编辑 黄莘